

N° D'ORDRE :

34

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GOLSE

Agrégé de Pharmacie
et Histoire Naturelle,

Professeur sans chaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux.

Pharmacien des Hôpitaux.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES MÉTHODES TRÈS SENSIBLES DE DOSAGE
DE CUIVRE. APPLICATIONS MICROCHIMIQUES A DIFFÉ-
RENTS MILIEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le janvier 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examineurs... } DUPONT, professeur.

DAURE, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

6, Place Saint-Christoly

1933

N° D'ORDRE :

34

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GOLSE

Agrégé de Pharmacie
et Histoire Naturelle,

Professeur sans chaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux.

Pharmacien des Hôpitaux.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES MÉTHODES TRÈS SENSIBLES DE DOSAGE
DE CUIVRE. APPLICATIONS MICROCHIMIQUES A DIFFÉ-
RENTS MILIEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le janvier 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examineurs... { DUPONT, professeur.
 DAURE, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

6, Place Saint-Christoly

—
1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	DUPONT	Chimie industrielle.
<i>Doyens honoraires</i> ...	PADÉ	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART	Astronomie.
	COUSIN	Calcul infinitésimal. Analyse supérieure.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	BÉNARD .	
	VÈZES .	
	VIGOUROUX .	
	SAUVAGEAU .	
	BOUNHIOL .	
	DEVAUX .	
<i>Professeurs</i> ...	COUSIN	Calcul infinitésimal. Analyse supérieure.
	PICART	Astronomie.
	GUINCHANT .	Physique générale.
	RICHARD ..	Chimie organique.
	DUPONT	Chimie industrielle.
	CHAINED	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET ..	Mécanique rationnelle.
	MERCIER ...	Physique expérimentale.
	DAGUIN ...	Géologie et Minéralogie.
	DAURE ...	Physique.
	KIRRMANN ..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS ...	Physiologie végétale et chimie biologique.
<i>Maîtres de conférences</i> ..	AVEL	Zoologie.
	GARD	Botanique.
	TRUCHET ...	Chimie.
<i>Maître de conf. adjoint</i>	ARRIVAUT .	
<i>Secrétaire</i> ...	ARTIGUELONG .	



A MONSIEUR A. RICHARD

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE CHIMIE





Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

**Étude de quelques méthodes très sensibles
de dosage de cuivre. Applications micro-
chimiques à différents milieux.**

ÉTUDE
DE QUELQUES MÉTHODES TRÈS SENSIBLES
DE
DOSAGE DU CUIVRE

APPLICATIONS MICROCHIMIQUES
A DIFFÉRENTS MILIEUX

INTRODUCTION

Des travaux très nombreux ont rendu indiscutable la diffusion du cuivre dans la nature. On le trouve disséminé à l'état de traces dans les roches éruptives, sédimentaires et métamorphiques. L'analyse chimique a révélé son existence dans l'eau de la mer et dans celles de certaines sources. Il entre en très petites quantités, mais d'une façon constante, dans la composition des organismes vivants : sa présence, longtemps contestée ou regardée comme accidentelle, a pu être décelée dans toutes les espèces végétales, ainsi que dans les organes et les tissus de l'homme et des animaux.

C'est dans les tissus végétaux et animaux qu'il a été caractérisé, avant d'être reconnu dans les formations géologiques et les eaux naturelles. Cela tient à ce que le cuivre, contenu dans celles-ci à des concentrations extrêmement faibles, est accumulé par la matière vivante, comme le sont aussi certains éléments n'entrant qu'à doses minimales dans sa constitution (iode, arsenic, manganèse, etc.). Aussi le trouve-t-on chez les êtres vivants à des concentrations relativement élevées ($n \times 10^{-4}$ à 10^{-2} p. 100), se pré-

tant non seulement à son identification chimique, mais aussi à son dosage.

Dans l'eau de la mer et les eaux terrestres, le cuivre n'est dissous qu'à des doses infimes, ne dépassant qu'exceptionnellement 10^{-6} p. 100, et pour lesquelles les méthodes classiques de dosage demeurent dépourvues de sensibilité. Sa recherche, même pratiquée à l'aide des procédés analytiques les plus sensibles, en particulier par les méthodes spectrographiques, n'a d'ailleurs permis de le détecter que dans un certain nombre de ces eaux.

La diffusion du cuivre dans la généralité des eaux naturelles paraît cependant infiniment vraisemblable. Toutes renferment, à la base de leur minéralisation, des sels de calcium en proportion plus ou moins élevée. Or, le cuivre doit être compté au nombre des métaux qui existent à l'état de traces dans les roches calcifères et même dans les calcaires les plus purs. KLATT et LENARD ont, en effet, obtenu des sulfures de calcium à phosphorescence verdâtre à partir de la chaux isolée des minéraux les plus divers (1), et GUNTZ a prouvé que le cuivre est le métal phosphorogène indispensable pour qu'apparaisse la fluorescence verte (2).

La recherche et le dosage microchimiques du cuivre présentent donc un intérêt biochimique et géochimique. Dans le but d'atteindre la sensibilité qui convient à la détermination des doses auxquelles ce métal existe chez les êtres vivants et dans les eaux, j'ai étudié quelques-unes de ses réactions analytiques les plus sensibles, susceptibles d'être appliquées à son microdosage.

Pour doser le cuivre dans les tissus végétaux et animaux, on a procédé le plus souvent par colorimétrie.

Les méthodes gravimétriques exigent des quantités importantes de matière première, surtout celles qui comportent la pesée du cuivre séparé par électrolyse à l'état métallique (GUÉRITHAULT) (3). Dans beaucoup de cas, le poids de métal contenu dans les produits à traiter ne dépasse pas 1 à 2 milligrammes par kilogramme; la pesée, à moins d'être effectuée au moyen d'une microbalance,

(1) KLATT et LENARD, *Ann. der Physik.*, t. 15, p. 227, 1904.

(2) A.-A. GUNTZ, *Ann. de chimie*, t. 4, p. 53, 1925.

(3) B. GUÉRITHAULT, *Recherches sur la présence du cuivre chez les végétaux et dans l'organisme humain*, thèse pharm. sup., Paris, 1927.

indique alors tout au plus l'ordre de grandeur des doses à évaluer.

On peut attendre plus de précision des procédés dans lesquels le cuivre est séparé et pesé sous forme de combinaisons, et qui fournissent un poids de substance supérieur à celui du métal en expérience. SPACU a décrit une méthode particulièrement sensible, applicable en microchimie, basée sur la formation de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$ (4). Le poids du précipité et celui du cuivre qu'il renferme se trouvent ainsi dans le rapport

$$\frac{(\text{SCN})^2 \text{ Cu } (\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2}{\text{Cu}} = 5,314, \text{ ce qui permet d'effectuer les dosages}$$

sur des quantités de matière assez réduites par rapport à celles qu'exigerait la pesée du cuivre à l'état métallique.

Cependant, si l'on ne dispose pas d'un outillage de micro-analyse, il faut encore traiter des prises d'essai suffisamment élevées pour que l'ordre de sensibilité de la balance soit négligeable par rapport à celui des pesées.

Or, par volumétrie, on peut atteindre une sensibilité supérieure à celle que fournissent les balances d'usage courant dans les laboratoires. Ainsi, la méthode molybdo-manganométrique de FONTES et THIVOLLE (5) donne avec une approximation satisfaisante des doses de cuivre de l'ordre du dixième de milligramme. Elle comporte la séparation du métal par électrolyse, puis sa dissolution dans une solution phosphorique d'acide molybdique; ce réactif est réduit par formation de composé bleu céruléo-molybdique (6), qu'on réoxyde ensuite à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium à 0 g. 08 par litre (solution sensiblement N/400), dont 1 cm³ correspond à 0 mg. 08 de cuivre.

(4) G. SPACU, *Bull. Soc. Sc. de Cluj*, t. 1, p. 284, 5. 1922; *Id.*, *ibid.*, t. 1, p. 296, 5. 1922; *Id.*, *ibid.*, t. 1, p. 352, 11. 1922; *Id.*, *Zeit. anal. Ch.*, t. 67, p. 27, 1925; G. SPACU et J. DICK, *Zeit. anal. Ch.*, t. 71, p. 485, 1927; *Id.*, *ibid.*, t. 78, p. 241, 1929.

(5) G. FONTES et L. THIVOLLE, *Bull. Soc. chim. biol.*, t. 4, p. 614, 1922.

(6) FONTES et THIVOLLE ont considéré comme essentiellement constitué par le molybdate de bioxyde de molybdène, 4 MoO₃, MoO₂, 6 H₂O, décrit par GUICHARD, le produit bleu résultant de l'action réductrice exercée par le cuivre sur leur réactif molybdique-phosphorique. Il s'agit du phosphoconjugué céruléo-molybdique étudié par G. DENIGÈS, [4(MoO₃)MoO₂]², PO⁴H³, 4 H₂O, et obtenu par lui en réduisant l'acide molybdique en présence d'ions phosphoriques (*C. R. Acad. des sc.*, t. 171, p. 802, 1920; *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 107, 1927, et *Ann. de chim.*, t. 13, p. 492, 1930, et G. DENIGÈS, L. CHELLE et A. LABAT, *Précis de chimie analytique*, t. I, p. 675).

A l'aide de cette méthode, le dosage du cuivre a pu être réalisé sur des quantités peu élevées de matière première, dans les moûts et les vins (DEBORDES) (7), dans les cendres des substances animales et végétales (GUILLEMET) (8).

Les méthodes que j'ai étudiées dans la première partie de ce travail évitent l'emploi de l'électrolyse, difficile à contrôler dans le cas de très petites doses de cuivre et qui en plus présente l'inconvénient de nécessiter une instrumentation dont ne sont pas pourvus tous les laboratoires. Elles sont basées sur la séparation du cuivre à l'état de composés sulfocyaniques insolubles et se ramènent pour son dosage à une détermination sulfocyanimétrique.

J'ai été amené à choisir les sulfocyanates alcalins pour la précipitation du cuivre par l'étude d'une méthode oxydimétrique de ces composés, basée sur leur oxydation au moyen des hypobromites alcalins, qui, à froid, détruisent l'acide sulfocyanique conformément à l'équation théorique :



A une molécule d'acide sulfocyanique correspondent donc 4 atomes, soit 8 équivalents d'oxygène; ce coefficient d'oxydation élevé entraîne des conditions particulièrement favorables à la précision du dosage. Ainsi, en se servant, pour mesurer la quantité de réactif oxydant réduite par le sulfocyanate, d'une solution titrée décimale (solution de thiosulfate de sodium si le titrage est effectué par iodométrie), on mesure 1/10.000 de molécule-gramme d'un sulfocyanate alcalin avec 8 cm³ de liqueur titrée.

On peut donc ainsi faire correspondre à de petites quantités de sulfocyanate des volumes importants de solution titrée; la méthode convient, de ce fait, au dosage microchimique des corps susceptibles de donner des composés sulfocyaniques insolubles.

J'ai envisagé pour la séparation du cuivre, en vue de son dosage par sulfocyanimétrie, plusieurs modes de précipitation. Les composés correspondants diffèrent entre eux par la proportion d'acide sulfocyanique précipité avec le cuivre :

(7) G. DEBORDES, *Ann. des falsifications*, p. 440, 1929.

(8) R. GUILLEMET, *Bull. Soc. chim.*, t. 51, p. 42, 1932.

1° *Sulfocyanate de cuivre-I.* — En précipitant le cuivre sous cette forme, on est amené à mesurer un atome-gramme de métal par le volume de liqueur titrée qui correspond à une molécule-gramme d'acide sulfocyanique; 1 cm³ d'une solution titrée N/10 équivaut donc à 1/80.000 d'atome-gramme de cuivre, et 1 cm³ d'une solution N/50 à un poids 5 fois moindre, soit 0 mg. 1589.

2° *Sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine.* — La précipitation entraîne, pour la même quantité de cuivre, deux fois plus d'acide sulfocyanique que dans le composé précédent. 1 cm³ de solution titrée N/50 mesure donc 0 mg. 07946 de métal.

3° *Mercurisulfocyanate de cuivre.* — La formation de ce complexe, dont la composition répond à la formule $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{Cu}$, permet théoriquement de faire correspondre 1 cm³ de solution titrée N/50 à 0 mg. 03973 de cuivre. Les essais quantitatifs que j'ai tentés m'ont prouvé que la précipitation du cuivre est incomplète, par suite de la solubilité de ce composé.

Il n'y a donc à retenir, en vue du dosage volumétrique du cuivre, que les deux premiers modes de précipitation.

La séparation sous forme de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine permet d'atteindre, par sulfocyanimétrie, de très petites quantités de cuivre et peut servir de base à un dosage microchimique de ce métal. La sensibilité dépend toutefois de la solubilité, d'ailleurs très peu élevée, du précipité. Mais on peut abaisser à quelques centièmes de milligramme la limite inférieure de sensibilité du dosage, en tirant parti de la solubilité du complexe dans le chloroforme. Il suffit de remplacer la filtration, comme moyen de séparation du cuivre précipité, par une extraction à l'aide de ce dissolvant. Des doses de cuivre de l'ordre du dixième de milligramme peuvent alors être évaluées avec une approximation satisfaisante, sans qu'il soit besoin d'abaisser le titre de la solution employée pour le dosage au-dessous de la concentration N/50; cela constitue un avantage incontestable au point de vue de la netteté du virage.

En ramenant le dosage à une détermination iodométrique de l'hypobromite réduit par le sulfocyanate, on rend la solution N/50 de thiosulfate de sodium sensiblement équivalente, par rapport au cuivre, à la solution N/400 de permanganate de potassium, qui, en molybdo-manganimétrie, permet d'atteindre des doses de cuivre du même ordre de grandeur.

L'emploi des procédés colorimétriques peut ainsi être restreint aux doses de cuivre de l'ordre du centième ou du millième de milligramme.

Les réactions colorées que j'ai utilisées dans ce but sont les suivantes :

1° Celle de SPACU, employée déjà à diverses reprises, pour rechercher et doser de minimes quantités de cuivre. En dissolvant le sulfocyanate complexe, le chloroforme prend une teinte verte, dont l'intensité permet d'évaluer des doses de cuivre de l'ordre du centième de milligramme.

2° La formation d'un mercurisulfocyanate de cuivre et de zinc insoluble coloré en violet par la présence du cuivre. Cette réaction a été étudiée et utilisée par MONTEQUI DIAZ DE PLAZA ⁽⁹⁾ pour la caractérisation du cuivre. Sensibilisée, elle permet de déceler et d'évaluer des doses de cuivre de l'ordre du millième de milligramme.

3° Enfin, j'ai indiqué une réaction très sensible basée sur la réduction des sels de cuivre-II par l'acide cyanhydrique; le cuivre passe à l'état de complexe cuprocyanhydrique, que l'on décèle par la coloration bleue qu'il produit en réduisant l'acide molybdique. Un dosage colorimétrique permet, par l'appréciation de cette teinte, d'évaluer des doses de cuivre de l'ordre du millième de milligramme.

La seconde partie de ce travail est consacrée à la recherche et au dosage du cuivre dans divers milieux, à l'aide des différentes méthodes indiquées ci-dessus.

J'ai appliqué ces méthodes :

1° Aux substances végétales, animales et aux vins;

2° Aux eaux naturelles, dans lesquelles j'ai pu déceler d'une façon constante la présence du cuivre et en évaluer la concentration.

(9) MONTEQUI DIAZ DE PLAZA, *Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, p. 76, 1923.

PREMIÈRE PARTIE

Étude de quelques méthodes de détermination quantitative du cuivre.

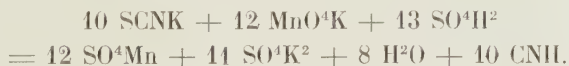
CHAPITRE PREMIER

DOSAGE OXYDIMETRIQUE DES SULFOCYANATES

L'oxydation des sulfocyanates peut être ramenée à deux types distincts, suivant qu'on l'effectue en milieu acide ou en milieu alcalin.

Dans le premier cas, elle ne porte que sur le soufre de la molécule sulfocyanique, qui est transformé en acide sulfurique; quant au cyanogène, il est libéré à l'état d'acide cyanhydrique.

C'est ce qui a lieu lorsqu'on soumet les sulfocyanates à l'action du permanganate ou du dichromate de potassium, en présence d'acide sulfurique. Ainsi, l'équation qui traduit l'oxydation permanganique du sel de potassium serait la suivante :



ou, plus simplement, si l'on envisage seulement l'oxygène cédé par le permanganate à l'acide sulfocyanique :



L'oxydation n'est complète qu'en milieu alcalin, car dans ce cas elle porte également sur le cyanogène, qui est transformé en cyanate alcalin :



Ces deux modes de destruction des sulfocyanates peuvent servir de base à leur dosage.

I. — Observations sur le dosage des sulfocyanates par manganimétrie.

On pratique depuis longtemps le dosage manganimétrique des sulfocyanates, mais comme en milieu alcalin leur oxydation par le permanganate n'est pas régulière, on opère toujours en milieu acide.

D'après l'équation théorique, 6 cm³ de solution décimale de permanganate de potassium seraient réduits par 1/10.000 de molécule-gramme de sulfocyanate alcalin.

Or, l'expérience montre que l'oxydation ne s'effectue pas conformément à cette équation (10).

Un dosage fondé sur celle-ci n'est possible que si l'on a étalonné la liqueur permanganique par rapport à une solution de sulfocyanate de concentration connue. Encore convient-il, pour procéder à cet étalonnage, de ne pas s'écarter notablement de la quantité de sulfocyanate contenue dans la prise d'essai à doser et de remplir certaines conditions qui seront précisées plus loin.

Si dans une solution de sulfocyanate alcalin acidulée par de l'acide sulfurique, on verse de la solution décimale de permanganate de potassium jusqu'à coloration rose persistante, on s'aperçoit généralement qu'une fraction de l'acide sulfocyanique échappe au titrage. L'écart observé dépend de la concentration du milieu en acide sulfurique. Pour apprécier l'influence de cette concentration, j'ai procédé à une série de titrages à partir de dilutions contenant toutes une même quantité de sulfocyanate de potassium, mais additionnées d'acide sulfurique à des concentrations différentes :

Il a été introduit dans chaque essai 10 cm³ d'une solution N/40 de sulfocyanate de potassium; le volume théorique de solution décimale de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder cette quantité de sulfocyanate est égal à 15 cm³.

Les différentes prises d'essai ont été additionnées d'eau distillée et d'acide sulfurique au 1/2 en quantités telles que le volume total dans lequel se trouvent répartis le sulfocyanate et l'acide sulfurique soit égal à 100 cm³.

(10) J. GOLSE, *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 226, 1929.

Dans chaque mélange, le titrage a été effectué au moyen de solution décimale de permanganate de potassium, versée jusqu'à teinte rose persistante.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	VOLUMES D'EAU DISTILLÉE (en cm ³)	VOLUMES de SO ⁴ H ² au 1/2 (en cm ³)	VOLUMES de MnO ⁴ K N/10 employés (en cm ³)
I	85	5	13,4
II	80	10	13,5
III	70	20	13,9
IV	50	40	14,4
V	30	60	14,6
VI	15	75	14,5
VII	—	90	14,3

Comme on le voit, l'oxydation n'apparaît totale dans aucun des essais de cette série. Cependant, à mesure que la concentration en acide sulfurique s'élève, l'erreur commise diminue. On ne peut pourtant continuer à accroître cette concentration : les essais VI et VII semblent en effet faire ressortir que l'acide sulfocyanique, en présence d'un trop grand excès d'acide sulfurique, est partiellement détruit sans avoir subi l'action du réactif oxydant.

D'après ces résultats, on voit qu'aux concentrations en acide sulfurique qui ont été réalisées et, *a fortiori*, à des concentrations inférieures, comme celles qui sont généralement utilisées dans les dosages manganométriques, l'oxydation des sulfocyanates par le permanganate de potassium est incomplète.

Or, d'après R. MEURICE (1), elle pourrait être rendue totale, à condition d'employer le réactif oxydant en excès et de mettre l'acide sulfurique en concentration suffisante.

Cet auteur indique que l'excès de solution permanganique doit être au moins égal à la moitié du volume théoriquement nécessaire pour oxyder la quantité de sulfocyanate à doser. Quant à l'acide sulfurique, MEURICE indique seulement de verser dans la prise

(1) R. MEURICE, *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, t. 2, p. 272, 1920.

d'essai un excès d'acide au tiers, sans préciser quelle doit être la grandeur de cet excès.

J'ai essayé de déterminer les conditions optima, en particulier la concentration en acide, qu'il conviendrait de réaliser pour que l'action du permanganate employé en excès s'exerçât selon l'équation théorique; conditions qu'on ne trouve pas fixées dans le mémoire de MEURICE.

A cet effet, des prises d'essai de 10 cm³ de solution N/40 de sulfocyanate de potassium ont été additionnées de 65 cm³ de dilutions renfermant des quantités croissantes d'acide sulfurique. Chacune a reçu ensuite 25 cm³ de solution décimorale de permanganate de potassium, ce qui portait dans tous les cas le volume total à 100 cm³. Après une minute de contact, l'excès de permanganate a été réduit par 25 cm³ de la solution suivante :

Sulfate de fer-II et d'ammonium (Sel de Mohr).....	25 g.
Acide sulfurique pur.....	20 cm ³
Eau distillée.....q. s. p.	1 litre

Cette solution se trouve en excès dans les mélanges expérimentés. On dose l'excès de sel de fer au moyen de la solution de permanganate. Soit n le nombre de centimètres cubes utilisés.

Si N est le nombre de centimètres cubes nécessaires pour oxyder 25 cm³ de la solution de sel de fer, la quantité de liqueur oxydante correspondant à l'oxydation du sulfocyanate contenu dans la prise d'essai est $(N - n)$ cm³.

Les résultats suivants ont été obtenus :

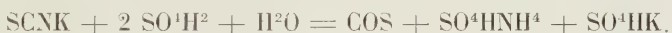
	VOLUMES D'EAU DISTILLÉE (en cm ³)	VOLUMES de SO ⁴ H ² au 1/2 (en cm ³)	VOLUMES de MnO ⁴ K N/10 employé; (en cm ³)
I	60	5	14,4
II	55	10	14,6
III	45	20	14,8
IV	35	30	15,1
V	25	40	15,4
VI	15	50	15,8
VII	5	60	16,3

Si l'on se borne à considérer les résultats des quatre premiers essais, on voit qu'en faisant agir le permanganate en excès on tend vers des nombres conformes à celui qui se déduit de l'équation théorique. D'après celle-ci, on devrait avoir, en effet :

$$N - n = 15 \text{ cm}^3.$$

Toutefois, le taux de l'oxydation dépend encore de la concentration en acide sulfurique, et il suffit d'atteindre une concentration voisine de celle qui correspond au mélange IV pour que le résultat soit satisfaisant. Mais à des concentrations plus élevées en acide, en particulier à celles des essais V, VI et VII, on voit que le chiffre théorique est notablement dépassé. Il l'est d'autant plus que la concentration en acide sulfurique est plus grande.

On peut expliquer ces écarts en admettant dans les milieux les plus concentrés en acide sulfurique la transformation partielle du sulfocyanate en oxysulfure de carbone suivant la réaction :



Or, l'oxysulfure de carbone formé exige pour son oxydation une quantité de réactif oxydant supérieure à celle que nécessiterait la quantité correspondante de sulfocyanate. En effet, il faut quatre atomes d'oxygène pour oxyder une molécule d'oxysulfure de carbone :



alors que 3 suffisent pour oxyder une molécule de sulfocyanate.

La formation d'oxysulfure se produit en proportion d'autant plus élevée, à partir des sulfocyanates, que l'excès d'acide sulfurique est plus considérable. A partir d'une certaine concentration en acide, on observe simultanément l'oxydation incomplète du sulfocyanate et celle de l'oxysulfure de carbone formé à ses dépens.

Ainsi, deux réactions interviennent à la fois, en sens inverse l'une de l'autre, dans le dosage manganimétrique des sulfocyanates : l'une, correspondant à l'oxydation incomplète du sulfocyanate suivant l'équation théorique, et qui, s'exerçant seule, donnerait des nombres trop faibles; l'autre, entraînant des erreurs par excès, due à la formation et à l'oxydation d'oxysulfure de carbone, plus réducteur que l'acide sulfocyanique.

C'est ce qui explique que les résultats des dosages ne risquent de concorder avec les nombres théoriques que si, par suite des conditions expérimentales réalisées, les erreurs viennent à se compenser.

Pratiquement, il ne paraît pas possible de régler ces conditions, car, pour des concentrations déterminées en permanganate et en acide sulfurique, la proportion d'acide sulfocyanique oxydé dépend encore de la proportion de celui-ci dans le mélange.

Comme la décomposition des sulfocyanates par l'acide sulfurique est indépendante de la présence de permanganate de potassium, on peut prévoir qu'à partir de concentrations déterminées en acide sulfurique et en sulfocyanate, la proportion d'oxysulfure de carbone formé sera assez élevée pour que les résultats de titrages manganimétriques directs deviennent supérieurs aux résultats théoriques.

Des écarts en excès ont été observés dans les essais suivants, effectués en ajoutant, conformément aux indications de MEURICE, à une même quantité de sulfocyanate de potassium, de l'acide sulfurique au tiers.

Le titrage par reste, après oxydation au moyen de permanganate en excès, a été effectué parallèlement, dans les mêmes conditions que précédemment :

Chaque essai comporte 10 cm³ de solution N/40 de sulfocyanate de potassium et une quantité d'acide sulfurique au 1/3 indiquée ci-après, sans addition d'eau distillée :

VOLUMES de SO ⁴ H ² au 1/3 (en cm ³)	VOLUMES DE MnO ⁴ K N/10 EMPLOYÉS	
	TITRAGE DIRECT (N — n) en cm ³	TITRAGE PAR RESTE (N en cm ³)
10	14,4	15,55
20	15,1	17,45
30	15,9	18,55

On voit qu'il n'est pas besoin de faire agir le permanganate en excès pour que le chiffre théorique soit atteint et même dépassé. Le titrage direct donne un résultat trop fort dès le deuxième essai.

et l'erreur croît notablement si l'on met davantage d'acide sulfurique dans le mélange.

En substituant au titrage direct le titrage après action du permanganate en excès, on ne fait qu'accentuer les erreurs constatées dans les dosages précédents. Dès le premier des essais ci-dessus, on voit en effet que le nombre théorique est nettement dépassé alors que le résultat du titrage direct est déficitaire.

En résumé :

L'oxydation des sulfocyanates par le permanganate de potassium en milieu sulfurique n'est pas régulière.

Le degré d'oxydation dépend de la concentration en sulfocyanate et en acide sulfurique.

A concentrations égales en sulfocyanate, le volume nécessaire de solution titrée de permanganate de potassium est d'autant plus grand que la concentration en acide sulfurique est plus élevée. L'oxydation ne paraît complète, par rapport à l'équation théorique, que si une concentration déterminée en acide sulfurique est atteinte.

Lorsque cette concentration est dépassée, la prise d'essai, par suite d'une destruction partielle en oxysulfure de carbone, plus réducteur que l'acide sulfocyanique, s'oxyde aux dépens d'une quantité de permanganate supérieure à la quantité théorique.

Il en résulte que le dosage manganométrique des sulfocyanates n'est possible que si la liqueur oxydante a été titrée par rapport à une solution de sulfocyanate de concentration connue. Mais l'étalement ne peut être effectué que si les conditions suivantes sont observées :

La dose de sulfocyanate contenue dans la prise d'essai destinée au titrage de la liqueur permanganique ne doit pas seulement être aussi voisine que possible de celles qui sont soumises aux dosages, il faut encore que tous les titrages portent sur des dilutions amenées à des volumes égaux par addition d'eau distillée, et qu'ils soient effectués en présence d'égales quantités d'acide sulfurique.

L'intervention d'un excès de permanganate de potassium, pour oxyder plus complètement les sulfocyanates, n'apporte aucune amélioration à leur dosage.

II. — Méthode de dosage volumétrique des sulfocyanates basée sur leur oxydation par l'hypobromite de sodium.

En milieu alcalin, l'hypobromite de sodium oxyde intégralement les cyanures métalliques et les transforme en cyanates. Le cyanure de mercure lui-même, dans lequel le cyanogène se trouve cependant dissimulé à un grand nombre de ses réactifs, est presque instantanément détruit par une solution alcaline d'hypobromite qui sépare le mercure à l'état d'oxyde et le cyanogène à l'état de cyanate alcalin. Cette décomposition s'effectue à froid, conformément à l'équation théorique, et permet de doser exactement l'acide cyanhydrique combiné au mercure, en fonction de la quantité d'hypobromite qu'il réduit (12).

Les sulfocyanates subissent dans les mêmes conditions une oxydation complète. Le soufre et le cyanogène sont oxydés et convertis en ions sulfurique et cyanique. Ainsi, avec le sulfocyanate de potassium, on a :



J'ai pu utiliser cette réaction au dosage des sulfocyanates (13). Il suffit, après destruction de ceux-ci, de déterminer l'excès de réactif oxydant. Le titrage se fait par iodométrie : 4 molécules d'hypobromite de sodium, nécessaires pour décomposer une molécule de sulfocyanate de potassium, libèrent 8 atomes d'iode, à partir d'un iodure alcalin en milieu acide; il en résulte que 1 cm³ de solution décimale de thiosulfate de sodium correspond à 1/80.000 de molécule-gramme de sulfocyanate alcalin, soit, dans le cas du sel de potassium, $\frac{0 \text{ g. } 0097}{8} = 0 \text{ g. } 0012125$.

Il faut observer que l'oxydation de la molécule sulfocyanique est exothermique et entraîne la conversion partielle de l'hypobromite en bromate alcalin. La quantité d'hypobromite qui subsiste dans le mélange une fois la réaction accomplie représente donc une

(12) J. GOLSE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 45, p. 177, 1929.

(13) J. GOLSE, *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 221, 1929.

fraction seulement de celle qui n'a pas servi à oxyder le sulfocyanate. Mais cela n'oppose aucune difficulté au dosage de la quantité d'hypobromite réduite par le sulfocyanate.

En effet, le réactif conserve le même pouvoir oxydant lorsque l'hypobromite a été transformé en bromate; par suite, la quantité d'iode libéré dans le mélange additionné d'iodure alcalin et d'un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, est la même. Il suffit de mesurer le volume n en centimètres cubes de solution titrée de thiosulfate de sodium nécessaire pour faire disparaître l'iode ainsi déplacé.

Un titrage identique est effectué sur une quantité de réactif égale à celle qui a réagi sur le sulfocyanate; si N est le nombre de centimètres cubes dépensé dans ce second titrage, la différence ($N - n$) représente le volume de liqueur titrée correspondant à l'hypobromite réduit par le sulfocyanate.

Cette méthode est comparable à celle de Rupp (14), qui utilise comme oxydant l'iode en solution alcaline, ce qui revient à faire intervenir un hypoiodite au lieu d'un hypobromite alcalin. Mais tandis que ce dernier assure à froid la décomposition totale du sulfocyanate, le même résultat n'est obtenu qu'à chaud avec les hypoiodites; comme l'intervention de la chaleur favorise en outre la transformation de l'hypoiodite en iodate, on est obligé, pour que la destruction du sulfocyanate soit complète, de partir d'un volume relativement considérable de solution iodée. La détermination de l'iode en excès, nécessite alors l'emploi d'un volume élevé de liqueur titrée, incompatible avec la commodité des dosages, à moins qu'on ne restreigne la quantité de sulfocyanate, ce qui limite les conditions d'application de la méthode.

Différents essais ont été effectués à partir d'une solution de sulfocyanate de potassium à 10 grammes par litre, dont le titre a été déterminé pondéralement, après oxydation permanganique, par pesée de l'acide sulfurique formé, à l'état de sulfate de baryum. La solution, ensuite amenée à la concentration décimorale (9 g. 7168 par litre), a été finalement diluée à raison de 250 cm³ par litre.

(14) Rupp, *Archiv. des Pharm.*, t. 243, p. 460, 1905.

10 cm³ de la solution obtenue (solution N/40) contiennent 0 g. 02429 de sulfocyanate de potassium.

MODE OPÉRATOIRE.

On prend deux fioles d'Erlenmeyer de 250 cm³ de contenance. Dans l'une, on introduit un volume déterminé de solution de sulfocyanate; puis, dans les deux fioles, 10 cm³ d'une solution d'hypobromite de sodium préparée avec :

Brome	1 cm ³
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité 1,32—1,36)	10 cm ³
Eau distillée.....q. s. p.	100 cm ³

On agite le mélange contenant le sulfocyanate.

Pour le dosage, on met dans chaque fiole 10 cm³ d'une solution d'iodure de potassium au 1/5, puis, après mélange, 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5. L'iode libéré est ensuite titré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

Soient n le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée correspondant à l'excès de réactif contenu dans la fiole qui a reçu la solution de sulfocyanate; N celui qui correspond au réactif seul. La différence ($N - n$) est proportionnelle à la quantité d'hypobromite réduit par le sulfocyanate.

La quantité mise en expérience est alors :

$$x = (N - n) \times 0 \text{ g. } 0012125.$$

Afin d'apprécier la durée au bout de laquelle l'oxydation du sulfocyanate est complète, des dosages ont été effectués sur une même quantité de sulfocyanate, après cinq, quinze et trente minutes de contact avec la solution d'hypobromite de sodium.

Les résultats obtenus sont les suivants :

VOLUMES de SCNK/40 EN EXPÉRIENCE (en cm. ³)	Titre de la solution BrONa : N = 38 cm ³ 25		
	après 5 minutes (n en cm ³)	après 15 minutes (n en cm ³)	après 30 minutes (n en cm ³)
2	34,35	34,25	34,25
5	28,4	28,3	28,3
10	18,4	18,3	18,3

On voit qu'il est nécessaire de maintenir en contact pendant un temps suffisant le sulfocyanate avec le réactif oxydant : Au bout de quinze minutes, la réaction peut être considérée comme achevée, puisque, si l'on prolonge le contact, l'hypobromite cesse d'être réduit.

En calculant les quantités de sulfocyanate de potassium qui correspondent aux titrages effectués après quinze minutes de contact, on obtient des résultats qui se confondent avec les nombres théoriques; on a, en effet, pour les trois essais mentionnés ci-dessus :

		Théorique
$(38,25 - 34,25) \times 0 \text{ g.}0012125$	$= 0 \text{ g.}00491$	$0 \text{ g.}00486$
$(38,25 - 28,3) \times 0 \text{ g.}0012125$	$= 0 \text{ g.}01215$	$0 \text{ g.}01215$
$(38,25 - 18,3) \times 0 \text{ g.}0012125$	$= 0 \text{ g.}02419$	$0 \text{ g.}02429$

NOTA. — En raison de la propriété que possède l'hypobromite de sodium de se réduire au contact des sels ammoniacaux, la méthode qui vient d'être décrite ne convient pas au dosage de l'acide sulfocyanique combiné sous forme de sulfocyanate d'ammonium.

CHAPITRE II

DOSAGE OXYDIMETRIQUE DU CUIVRE BASE SUR SA PRECIPITATION A L'ETAT DE SULFOCYANATE DE CUIVRE-I

RIVOT⁽¹⁵⁾ est le premier qui ait utilisé pour le dosage du cuivre l'action qu'exercent les sulfocyanates alcalins en milieu réducteur sur les sels de cuivre-II. Avec l'anhydride sulfureux comme agent de réduction, la réaction peut être traduite par l'équation :



Dans la technique instituée par RIVOT, le cuivre, sous forme de sulfate ou de chlorure, est traité à chaud, en solution neutre ou faiblement acide, — en tout cas exempté de substances oxydantes, en particulier d'acide azotique, — par un courant d'anhydride sulfureux ou par une dissolution de ce gaz. Après réduction, la précipitation est réalisée par addition d'une solution de sulfo-cyanate d'ammonium. Le précipité de sulfo-cyanate de cuivre-I, recueilli et lavé, est séché, puis chauffé au rouge, d'abord avec du soufre, ensuite dans un courant d'hydrogène. Le cuivre est finalement pesé sous forme de sulfure SCu^2

La même réaction a été appliquée par VOLHARD⁽¹⁶⁾ au dosage volumétrique du cuivre. Le métal est d'abord précipité conformément à la technique de RIVOT. Son dosage, qui se déduit de celui du sulfo-cyanate alcalin resté en solution, est effectué par argentimétrie : une molécule d'azotate d'argent précipitant une molécule de sulfo-cyanate alcalin correspond, d'après l'équation (4) à un

(15) RIVOT, *C. R. Acad. des sc.*, t. 38, p. 868, 1884.

(16) VOLHARD, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. 48, p. 285, 1878.

atome de cuivre. Si l'on fait usage d'une solution décimale d'azotate d'argent, 1 cm³ de celle-ci mesure donc 1/10.000 d'atome-gramme, soit 0 g. 006357 de cuivre.

Pour le dosage de très petites quantités de cuivre, ce procédé est peu sensible, et il est avantageux de lui substituer une méthode qui fasse correspondre à un même excès de sulfocyanate un volume plus élevé de liqueur titrée.

Cette condition est réalisée si l'on s'adresse, pour évaluer l'excès de sulfocyanate, à une méthode oxydimétrique, en particulier à celle qui repose sur l'oxydation des sulfocyanates par l'hypobromite de sodium. Le titrage peut alors être effectué au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, dont 1 cm³, équivalant à 1/80.000 de molécule-gramme d'un sulfocyanate alcalin, correspond par suite à 1/80.000 d'atome-gramme, soit à 0 mg. 79375 de cuivre.

En vue d'adapter cette méthode au dosage volumétrique du cuivre, je me suis d'abord préoccupé de simplifier les opérations qui conduisent à la formation du sulfocyanate de cuivre-I et de fixer une technique qui assure une précipitation intégrale (17).

On peut, en effet, adresser plusieurs critiques au procédé indiqué par Rivot, ainsi qu'aux diverses variantes qui en ont été proposées.

En premier lieu, l'emploi d'un générateur d'anhydride sulfureux, ou la préparation d'une solution de ce gaz, apporte une sérieuse complication au dosage.

Ensuite, bien que les auteurs n'insistent pas tous sur la difficulté qu'on éprouve à retenir sur un filtre le précipité de sulfocyanate de cuivre, cette séparation est toujours difficile. Dans le cas de petites quantités de cuivre ne donnant lieu qu'à des précipités peu abondants, ceux-ci sont presque colloïdaux, et il est pratiquement impossible d'en séparer une liqueur limpide en vue du dosage du sulfocyanate en excès.

Enfin, le sulfocyanate de cuivre-I n'est pas complètement insolubilisé, et les dosages conduisent toujours à des résultats un peu faibles. FRESSENIUS (18) signale que les pertes augmentent avec

(17) J. GOLSE, *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 64, 1930, et *Bull. Soc. Chim.*, 4^e sér., t. 47, p. 633, 1930.

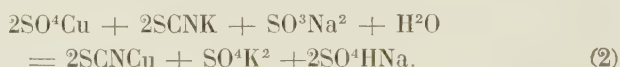
(18) FRESSENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, trad. franç., 1909, t. I, p. 376.

l'acidité du milieu. Comme l'oxydation du gaz sulfureux par le sel de cuivre-II produit de l'acide sulfurique, on voit que, même en partant d'une liqueur préalablement neutre, l'acidité qui apparaît, proportionnellement au poids de cuivre en expérience, suffit à fausser les dosages.

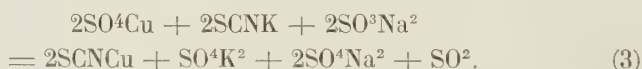
La méthode que je propose permet de réaliser un milieu neutre, ne contenant qu'une quantité pratiquement nulle de gaz sulfureux; le sulfocyanate de cuivre-I y est insoluble et les résultats des dosages sont exacts.

Pour précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanate, je me suis adressé comme substance réductrice non pas au gaz sulfureux ou à sa solution, mais au sulfite neutre de sodium.

Ajouté en liqueur neutre au sel de cuivre préalablement additionné de sulfocyanate alcalin en excès, il produit, à froid, du sulfocyanate de cuivre-I, conformément à l'équation :



S'il est ajouté un excès de sulfite, l'acidité formée dans la réaction précédente se sature aux dépens de l'alcali de ce sel et libère l'anhydride sulfureux :



Pour que la formation du sulfocyanate de cuivre-I soit complète, on voit qu'il suffit d'une quantité de sulfite égale à celle qui résulte de l'équation (2). Précipité dans ces conditions, le sulfocyanate de cuivre se rassemble bien, et sa séparation sur filtre ne présente pas de difficulté. Toutefois, on ne doit l'effectuer, dans un but quantitatif, qu'une fois le milieu rendu exempt de gaz sulfureux et neutralisé.

La technique à suivre pour le dosage du cuivre est la suivante :

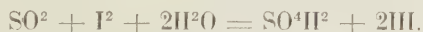
a) *Précipitation du cuivre.* — Une quantité de sel de cuivre inférieure à celle qui correspond à 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate de potassium (soit 0 g. 17125 de cuivre, ce qui équivaut dans le cas du sulfate de cuivre cristallisé à 0 g. 62375 de

ce sel), est introduite dans un ballon jaugé de 100 cm³, avec environ 25 cm³ d'eau distillée. On y ajoute 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate de potassium. La solution prend la teinte verte du sulfocyanate de cuivre-II.

Au moyen d'une burette, on fait tomber goutte à goutte, en agitant à chaque addition, une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium à 5 g. de sel anhydre pour 100 cm³. Le précipité de sulfocyanate se forme aussitôt et la liqueur perd peu à peu sa coloration. Lorsque le mélange paraît sensiblement décoloré, on laisse déposer le précipité. Si le liquide surnageant est encore teinté, on ajoute une goutte de la solution de sulfite et on renouvelle, s'il y a lieu, cette addition jusqu'à ce que le liquide, après agitation et dépôt du précipité, soit tout à fait incolore. Pour assurer une réduction complète, on verse encore une ou deux gouttes de solution sulfitée et on mélange. Tout le cuivre est ainsi transformé en sulfocyanate de cuivre-I.

b) *Elimination de l'acidité et de SO²*. — On verse d'abord 1 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/3, puis, après avoir mélangé, on ajoute 0 g. 25 de carbonate de calcium précipité. On agite pendant quelques instants. L'acidité contenue dans le mélange se sature et produit du gaz carbonique, qui, en se dégageant, entraîne la presque totalité du gaz sulfureux. On complète alors à 100 cm³ avec de l'eau distillée, on agite fortement et on filtre, en repassant s'il y a lieu les premières portions de liquide jusqu'à ce que le filtrat soit absolument limpide.

c) *Titrage*. — 10 cm³ de filtrat sont introduits dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cm³ de contenance. Au cas où il subsisterait des traces d'anhydride sulfureux, il est indispensable de les éliminer, car elles interviendraient concurremment avec le sulfocyanate dans la réduction de l'hypobromite de sodium. On pourrait les chasser en maintenant au bain-marie le mélange, préalablement acidifié par de l'acide chlorhydrique, mais il est plus simple de les oxyder par la quantité d'iode qui leur correspond :



Cette oxydation peut être réalisée sans inconvénient en présence de sulfocyanate, qui, en milieu acide, n'est pas altéré par l'iode. Il suffit donc, après addition aux 10 cm³ de liquide, d'une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique au 1/3, de faire tomber goutte à

goutte, en agitant, une solution étendue d'iode (solution N/20), jusqu'à ce que le mélange reste faiblement coloré en jaune par une goutte de solution iodée en excès. Il suffit généralement d'une goutte pour que ce résultat soit atteint.

Le liquide est ensuite rendu alcalin au moyen de I ou II gouttes de lessive d'hydroxyde de sodium; en même temps, la coloration due à l'iode disparaît. On verse alors 10 cm³ de la solution d'hypobromite de sodium (p. 16).

Après 15 minutes de contact, on additionne successivement de 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100, et, après mélange, de 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

On mesure le volume N cm³ de solution décimale de thiosulfate de sodium nécessaire pour faire disparaître l'iode libéré.

Un essai témoin est effectué dans les mêmes conditions sur le produit qui résulte du mélange de 10 cm³ de la solution d'hypobromite, avec 10 cm³ d'une dilution sulfocyanique obtenue en amenant 25 cm³ de la solution décimale de sulfocyanate de potassium, au volume de 100 cm³. Si n est le nombre de centimètres cubes de solution décimale de thiosulfate employés dans cet essai, la différence ($N - n$), proportionnelle à la quantité de sulfocyanate non précipité par le cuivre, permet de calculer le poids de métal contenu dans les 10 cm³ de liquide. Il suffit pour cela de multiplier cette différence par 0 g. 00079375.

En multipliant encore par 10 on a la quantité de cuivre qui a été introduite dans la prise d'essai.

Les résultats ci-après, obtenus avec un sulfate de cuivre cristallisé pur, montrent l'exactitude de la méthode.

On trouvera en regard des poids de sulfate de cuivre mis en expérience les quantités de sulfite de sodium qui ont dû être employées pour la précipitation du cuivre, ainsi que le nombre de gouttes de solution iodée qu'il a suffi d'ajouter au liquide destiné à subir l'action de l'hypobromite. Les chiffres indiqués montrent qu'en général, si on ne s'écarte pas de la technique qui a été donnée, une seule goutte de solution N/20 apporte un excès d'iode, et l'on peut en conclure que l'anhydride sulfureux se trouvait pratiquement éliminé. Pour deux essais seulement, le nombre de gouttes a dû être porté à deux, ce qui n'indique d'ailleurs la présence que de traces de gaz sulfureux.

Les résultats ont été calculés en sulfate de cuivre :

1 cm³ de solution décimale de thiosulfate correspond à 0 g. 003419 de sulfate cristallisé, SO⁴Cu, 5H²O.

SULFATE DE CUIVRE EN EXPÉRIENCE (en g.)	SO ³ Na ² A 5 p. 100 EMPLOYÉ (en cm ³)	IODE N/20 AJOUTÉ (en g ^{tes})	VOLUMES DE S ² O ³ Na ² 1/10 EMPLOYÉS (en cm ³)	(N - n) (en cm ³)	SULFATE DE CUIVRE CALCULÉ (en g.)
0 (témoin)			n = 17,95		
0,0542	0,4	I	N = 19,7	1,75	0,0546
0,1400	1,0	II	22,45	4,5	0,1404
0,2520	1,5	II	26,0	8,05	0,2511
0,3040	1,8	I	27,65	9,7	0,3025
0,3854	2,2	I	30,25	12,3	0,3836
0,4665	2,5	I	32,9	14,95	0,4663
0,5125	3,0	I	34,45	16,5	0,5146
0,5966	3,4	I	37,1	19,15	0,5973

Le mode opératoire qui vient d'être exposé conduit à effectuer le dosage final sur 1/10 seulement du sulfocyanate non précipité par le cuivre. Quand le poids de métal à doser est très peu élevé, il est nécessaire d'adapter la méthode de façon à faire porter le titrage sur une fraction de l'excès de sulfocyanate aussi voisine que possible de l'unité.

Application à des doses de cuivre de l'ordre du milligramme.

Le cuivre, sous forme de chlorure ou de sulfate, est dissous avec 5 cm³ d'eau distillée et mélangé dans un gros tube à essai avec 5 cm³ d'une solution N/20 de sulfocyanate de potassium; on ajoute ensuite goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une solution de sulfite de sodium à 1 p. 100 de sel anhydre, jusqu'à ce que le précipité formé laisse, en se déposant, le liquide surnageant tout à fait incolore. On y ajoute une ou deux gouttes de solution sulfitée et on note le volume qui a été mis dans le mélange, soit *a* cm³.

On additionne ensuite de 2 cm³ de solution décimale d'acide chlorhydrique, et, après avoir secoué le tube, on ajoute une pincée

de carbonate de calcium. On agite pendant quelques instants, puis on verse sur un petit filtre sans pli, monté dans un entonnoir à filtration rapide, ou bien on centrifuge.

A partir du mélange dont le volume était égal à $(12 + a)$ cm³, on recueille aisément 10 cm³ de liquide filtré ou centrifugé, ce qui correspond à une fraction de la quantité de cuivre à doser égale à $\frac{10}{12 + a}$.

Sur ces 10 cm³, on effectue les opérations déjà décrites, et on termine le titrage au moyen de la solution décinormale de thiosulfate de sodium.

De même, pour l'essai témoin, qui est effectué sur 10 cm³ d'un mélange préparé en ajoutant $(7 + a)$ cm³ d'eau distillée à 5 cm³ d'une solution N/20 de sulfocyanate de potassium.

La différence $(N - n)$ entre les deux titrages conduit à la quantité de cuivre ou de sel de cuivre contenu dans les 10 cm³ de liquide soumis au dosage. En multipliant par $\frac{12 + a}{10}$, on a la quantité contenue dans la prise d'essai.

CHAPITRE III

PRECIPITATION DU CUIVRE

SOUS FORME DE SULFOCYANATE DE CUIVRE-II-DIPYRIDINE APPLICATIONS AU DOSAGE VOLUMETRIQUE DU CUIVRE

ETUDE DE LA REACTION

I. — Expériences préliminaires.

SPACU a institué, pour le dosage du cuivre, une méthode basée sur la propriété que possèdent les sels de cuivre-II de donner en présence de pyridine et d'un sulfocyanate alcalin, un précipité vert de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$ (19).

Ce précipité peut être pesé, soit directement, soit après transformation en oxyde de cuivre par incinération.

Très soluble dans le chloroforme, qu'il colore en vert émeraude, il peut être facilement enlevé au moyen de ce solvant. La solution chloroformique, évaporée, laisse un résidu qui se prête aux mêmes déterminations pondérales que le précipité.

Pour effectuer la réaction de SPACU, on additionne d'abord de pyridine la solution d'un sel de cuivre : il se forme un précipité d'hydroxyde de cuivre que dissout un excès de réactif. Le mélange, coloré en bleu indigo, contient alors le cuivre à l'état d'ions cupripyridinés $\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^{2++}$. On y verse ensuite une solution de sulfocyanate alcalin; le précipité vert se forme immédiatement.

Après repos, l'examen du liquide surnageant montre que la réac-

(19) G. SPACU, *Bull. Soc. sc. de Cluj*, t. 1, p. 284, 5. 1922; Id., *ibid.*, t. 1, p. 296, 3. 1922; Id., *ibid.*, t. 1, p. 352, 11. 1922; Id., *Zeit. anal. Ch.*, t. 67, p. 27, 1928; G. SPACU et J. DICK, *Zeit. anal. Ch.*, t. 71, p. 188, 1927; Id., *ibid.*, t. 78, p. 241, 1929.

tion nécessite, pour être complète, un assez grand excès de sulfocyanate par rapport au cuivre; sinon, une fraction de celui-ci reste dissoute. Si la quantité de sulfocyanate introduite ne dépasse que légèrement celle qui correspond à la formule du précipité, la solution demeure faiblement colorée en bleu, par la présence d'ions cupri-pyridinés, qui subsistent avec l'excès de sulfocyanate alcalin. Avec un excès plus élevé, les solutions sont incolores; cependant, elles n'en contiennent pas moins une petite quantité de cuivre qu'il est aisé de mettre en évidence à l'aide de chloroforme. La solubilité du sulfocyanate complexe dans ce liquide favorise sa formation, à partir du cuivre resté en solution et de quantités équivalentes de sulfocyanate et de pyridine empruntées aux excès de ces substances. Après agitation, le chloroforme se sépare coloré en vert.

Avec, pour une même dose de cuivre, des quantités variables de sulfocyanate alcalin, on constate que la teinte prise par le chloroforme est d'autant plus faible que le sulfocyanate est intervenu en plus grand excès.

Ainsi la formation du complexe de SpAcu suit une marche analogue à celle d'une réaction que limite la réaction de dissociation inverse, et pour laquelle, conformément à la loi d'action de masse, la tendance à la dissociation est atténuée par un excès de réactif. Il en résulte que si l'on augmente la concentration en sulfocyanate alcalin, l'équilibre se déplace dans le sens de la précipitation; à partir d'un excès suffisant, la totalité du cuivre doit pratiquement se trouver combinée.

La faible solubilité du complexe dans l'eau, solubilité qui s'élève en présence de pyridine, contribue également à maintenir en solution une minime quantité de cuivre. En outre, la pyridine ne peut manquer d'intervenir par sa fonction basique : décomposant partiellement le sulfocyanate alcalin, elle en déplace l'hydroxyde; or, les alcalis décomposent le précipité. Du cuivre doit donc, de ce fait, échapper à la transformation en sulfocyanate complexe.

Pour une même dilution et un excès de pyridine sensiblement uniforme, mis en présence de quantités de cuivre variables et de sulfocyanate en excès, la fraction de complexe qui reste solubilisée doit être sensiblement constante; de même celle qui est décomposée par l'alcalinité libérée par la pyridine; seule varie l'influence de la concentration en sulfocyanate alcalin.

Dans le but d'apprécier les écarts qui dépendent des divers facteurs envisagés, j'ai entrepris de déterminer, pour des quantités fixes de pyridine et de sulfocyanate alcalin, mais avec des poids variables de cuivre, les quantités de sulfocyanate restées en excès. On peut juger ainsi jusqu'à quelle limite la précipitation tend à s'effectuer dans les conditions théoriques.

Cette question avait été déjà envisagée par L. CUNY (20), qui avait utilisé pour déterminer le sulfocyanate non précipité l'action oxydante du permanganate de potassium en milieu sulfurique.

On a vu que les sulfocyanates ne sont pas régulièrement oxydés par le permanganate; de plus, en milieu sulfurique, la pyridine qui se trouve en excès dans le liquide séparé du précipité est légèrement oxydée par le permanganate, ainsi que l'a démontré DELÉPINE (21).

Aussi les expériences de CUNY tendent-elles à établir que la précipitation du cuivre par le sulfocyanate et la pyridine s'écarte des conditions théoriques.

Pour rechercher la limite de concentration en cuivre jusqu'à laquelle une même quantité de pyridine et de sulfocyanate donnent une précipitation pratiquement complète, j'ai dosé les excès de sulfocyanate par argentimétrie (22). En plus de l'avantage d'être rapide, ce procédé permet d'opérer en présence de quantités assez considérables de sulfocyanate alcalin, et se prête, de ce fait, à l'étude d'une série d'essais suffisamment étendue.

MODE OPÉRATOIRE.

Chaque essai comporte 25 cm³ de solution décimormale de sulfocyanate d'ammonium. La limite théorique de précipitation sous forme de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine qui correspond à cette quantité de réactif se trouve atteinte avec 0 g. 07946 de cuivre.

Les doses de cuivre mises en expériences sont mesurées en volume, à partir de solutions de sulfate de cuivre cristallisé, l'une à 3 g. 928 par litre et contenant 0 g. 001 de cuivre par centimètre cube, l'autre de concentration double.

(20) L. CUNY, *Journ. de pharm. et de chim.*, 7^e sér., t. 30, p. 240, 1924.

(21) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. ch.*, t. 41, p. 390, 1927.

(22) J. GOLSE, *Bull. Soc. ch.*, t. 49, p. 84, 1931.

Après précipitation du cuivre, on détermine la quantité de sulfocyanate non entraînée en ajoutant à un certain volume de liquide filtré de l'azotate d'argent en excès, puis en titrant l'excès de ce dernier au moyen d'une solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium, en présence de fer.

La pyridine retarde légèrement le virage, mais comme cette base est introduite en quantité fixe dans tous les essais, il est facile d'éliminer cette erreur.

On effectue d'abord un essai témoin sans cuivre, dans les conditions suivantes :

Dans un ballon jaugé de 110 cm³ on introduit 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium. On complète au volume du ballon avec de l'eau distillée, on agite et on verse 100 cm³ de ce mélange dans une fiole de 250 cm³ de contenance. On y ajoute successivement 5 cm³ d'acide azotique concentré, 25 cm³ de solution N/10 d'azotate d'argent, puis 1 cm³ d'une solution saturée à froid d'alun de fer. L'excès d'azotate d'argent est finalement titré au moyen de la solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium.

Remarque. — Il est essentiel de ne pas inverser l'ordre d'introduction de l'acide azotique et de la solution argentique. Si l'on verse en effet celle-ci la première, le mélange prend une teinte brune, qui est l'indice d'une altération du sel d'argent. Cette perturbation est due à ce que de l'ammoniaque libre, provenant de l'action de la pyridine sur le sulfocyanate d'ammonium, réagit sur une petite quantité d'azotate d'argent et en déplace le métal à l'état d'hydroxyde. Le précipité d'hydroxyde, adsorbé par celui de sulfocyanate d'argent, persiste, même après addition d'acide azotique.

L'azotate d'argent n'est pas décomposé si on le verse dans le liquide rendu exempt d'ammoniaque libre par addition préalable d'acide azotique.

Soit n le nombre de centimètres cubes de solution de sulfocyanate N/20 utilisés pour précipiter l'azotate d'argent en excès; on a :

$$\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} = 25.$$

Pour un essai comportant un poids a de cuivre, on opère dans des conditions identiques. La liqueur cuivrique est introduite dans un ballon jaugé de 110 cm³, puis additionnée de 1 cm³ de pyridine et de 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium. Après avoir complété à 110 cm³, on agite et on filtre en repassant les premières portions de liquide, souvent troublées par un peu de précipité.

100 cm³ de filtrat sont versés dans un fiole de 250 cm³ et additionnés de 5 cm³ d'acide azotique, de 25 cm³ d'azotate d'argent N/10 et de 1 cm³ de solution d'alun de fer, puis l'on titre comme précédemment l'argent en excès à l'aide de la solution N/20 de sulfocyanate.

Soit N le nombre de centimètres cubes nécessités par ce titrage.

En passant à l'état de complexe insoluble, 1 atome-gramme de cuivre, soit 63 g. 57, entraîne 2 molécules-gramme de sulfocyanate d'ammonium; 1 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate correspond

donc à $\frac{0 \text{ g. } 006357}{2}$ de cuivre.

En tenant compte de la dilution et de la fraction de la prise d'essai prélevée en vue du titrage, on doit avoir :

$$\frac{100}{110} \left(25 - \frac{2}{0,006357} a \right) + \frac{N}{2} = 25.$$

En égalant les quantités de sulfocyanate, qui, dans les deux essais, correspondent à la même quantité d'azotate d'argent, on a :

$$\frac{100}{110} \left(25 - \frac{2}{0,006357} a \right) + \frac{N}{2} = \frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2}.$$

On en déduit :

$$\frac{100}{110} \times \frac{2}{0,006357} a = \frac{N - n}{2}.$$

On peut en tirer le poids de cuivre précipité; il est égal à :

$$0 \text{ g. } 0017482 \times (N - n).$$

En suivant le mode opératoire qui vient d'être indiqué, on commet la même erreur dans la détermination des volumes N et n ; cette erreur disparaît de leur différence et n'intervient pas dans le calcul.

Le tableau suivant donne les quantités de cuivre précipité à

partir de différents poids de ce métal, dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus :

POIDS DE CUIVRE EN EXPÉRIENCE (en g.)	VOLUME DE SCNNH ⁴ N/20 EMPLOYÉ (en cm ³)	N — n (en cm ³)	POIDS DE CUIVRE PRÉCIPITÉ. (en g.)	ASPECT du LIQUIDE FILTRÉ
0 (témoin)	n = 4,8			
0,005	N = 7,5	2,7	0,00472	incolore
0,010	10,35	5,55	0,00970	—
0,015	13,15	8,35	0,01460	—
0,020	15,9	11,1	0,01944	—
0,025	18,7	13,9	0,02430	—
0,030	21,45	16,65	0,02907	—
0,035	24,3	19,5	0,03409	—
0,040	27,1	22,3	0,03899	—
0,045	29,95	25,15	0,04397	—
0,050	32,7	27,9	0,04878	—
0,055	35,45	30,65	0,05358	—
0,060	38,15	33,35	0,05830	—
0,065	40,85	36,05	0,06381	sensibl. incol.
0,070	43,5	38,7	0,06766	légèr ^t bleuté
0,075	46,0	41,2	0,07203	nettem ^t bleuté.
0,080*	47,85	43,05	0,07526	bleu pâle

* Cette quantité est sensiblement égale à celle qui, théoriquement, correspond à 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium.

Ces résultats montrent que le cuivre n'est jamais précipité entièrement.

Si l'on considère la différence entre les volumes N cm³, relatifs à deux essais consécutifs, différence qui correspond à un excès de 0 g. 005, entre les poids de cuivre en expérience, on voit que sa valeur demeure à peu près constante tant que la dose de cuivre ne dépasse pas 0 g. 055. Elle est sensiblement égale à 2 cm³ 8, volume inférieur de 2 p. 100 environ à celui qui correspond théoriquement à 0 g. 005 de métal, soit 2 cm³ 86. La proportion de cuivre transformé en sulfocyanate complexe, dans les conditions expérimentales réalisées, serait donc voisine de 98 p. 100.

Par contre, on trouve une valeur moindre, pour la différence N—n), qui mesure le cuivre précipité dans le premier essai, bien que la dose de cuivre en expérience, à laquelle correspond cette différence, soit, elle aussi, de 0 g. 005.

L'écart observé, qui atteint 0 cm³ 45, tient à la fraction de cuivre dont l'ammoniaque libérée par la pyridine empêche la transformation en complexe, ainsi qu'à la légère solubilité du précipité.

Or, la concentration en pyridine est sensiblement la même dans tous les essais, car la quantité combinée au cuivre est faible par rapport à celle qui se trouve en excès; la dilution elle-même est invariable. L'erreur prend donc dans chaque cas une valeur constante. Elle disparaît des résultats obtenus si l'on ajoute 0 cm³ 45 aux volumes mesurés N. Les différences (N — n) deviennent, aux erreurs d'expérience près, ainsi égales à (N — n + 0,15); elles sont alors proportionnelles aux quantités de cuivre introduites, pourvu que la dose de 0 g. 053 ne soit pas dépassée.

Ces résultats concordent sensiblement avec ceux qu'a obtenus L. CUNY, qui a repris l'étude de la réaction de SPACU, en dosant le sulfocyanate non précipité par le cuivre, non plus par manganimétrie, mais par argentimétrie (23).

Au-dessous de cette dose, et dans les conditions réalisées, on vient de voir qu'environ 2 p. 100 du cuivre échappe à la précipitation. Il y a lieu de déterminer si cette limite à la formation du complexe, limite qui tient à sa tendance à la dissociation, dépend de la concentration en sulfocyanate ou de celle en pyridine.

Influence de la concentration en sulfocyanate. — La dose de cuivre, la concentration en pyridine et la dilution restant les mêmes, l'influence exercée sur la précipitation du complexe par des excès variables de sulfocyanate est nettement appréciable.

Deux séries d'expériences comportant chacune une dose fixe de cuivre avec un même volume de pyridine ont été effectuées, avec des volumes variables de solution décimale de sulfocyanate d'ammonium; le volume total est toujours fixé à 110 cm³.

Soit un essai dans lequel on a introduit, en présence d'un poids *a* de cuivre, V cm³ de solution de sulfocyanate :

Dans 100 cm³ de filtrat, on verse un volume d'azotate d'argent décimormal égal au volume V précédemment mesuré de solution sulfocyanique. Si le titrage de l'excès d'argent nécessite N cm³ de solution N/20, on a :

$$\frac{100}{110} \left(V - \frac{2}{0,006357} a \right) + \frac{N}{2} = V \quad (1)$$

(23) L. CUNY, *Journ. de pharm. et de chim.*, 8^e sér., t. 43, p. 513, 1931.

L'essai témoin, sans cuivre, effectué en ajoutant 25 cm³ d'azotate d'argent N/10 à 100 cm³ d'une dilution à 110 cm³, de 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate et de 1 cm³ de pyridine, ayant nécessité n cm³ de solution N/20 de sulfocyanate, on a pour cet essai :

$$\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} = 25 \quad (2)$$

En multipliant tous les termes de cette égalité par $\frac{V}{25}$ on a :

$$\frac{V}{25} \left(\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} \right) = V. \quad (2')$$

Exprimons l'égalité des quantités de sulfocyanate, qui d'après (1) et (2'), correspondent au même volume V de solution N/10 d'azotate d'argent :

$$\frac{100}{110} \left(V - \frac{2}{0,006357} a \right) + \frac{N}{2} = \frac{V}{25} \left(\frac{100 \times 25}{110} + \frac{n}{2} \right)$$

On en tire :

$$\frac{100}{110} \times \frac{2}{0,006357} a = \frac{1}{2} \left(N - \frac{V}{25} n \right)$$

d'où l'on déduit pour le poids de cuivre précipité :

$$\left(N - \frac{V}{25} n \right) \times 0 \text{ g. } 0017482.$$

Voici les résultats obtenus avec 0 g. 030 et 0 g. 050 de cuivre :

VOL. de SCNNH ⁴ N/10 en exper ^a (en cm ³)	N	$N - \frac{V}{25} n$	CUIVRE pp ^{té} (en g.)	VOL. de SCNNH ⁴ N/10 en exper ^e (en cm ³)	N	$N - \frac{V}{25} n$	CUIVRE pp ^{té} (en g.)
10	18,4	16,2	0,02832	»	»	»	»
15	19,25	16,55	0,02893	»	»	»	»
20	20,5	16,65	0,02907	20	31,6	27,75	0,04851
25	21,45	16,65	0,02907	25	32,7	27,9	0,04878
30	22,45	16,7	0,02919	30	33,7	27,95	0,04886
35	23,45	16,75	0,02928	35	34,65	27,95	0,04886
40	24,45	16,75	0,02928	40	35,7	28,0	0,04895
45	25,45	16,8	0,02937	45	36,7	28,05	0,04904
50	26,4	16,8	0,02937	50	37,7	28,1	0,04912

Ces résultats montrent que la réaction ne tend à être complète que si le précipité formé se trouve en présence d'un assez grand excès de sulfocyanate d'ammonium. Sans que la précipitation soit rendue totale, lorsqu'on augmente cet excès, la différence de plus en plus faible qu'on observe entre le résultat obtenu et le chiffre théorique arrive à ne pas dépasser sensiblement l'écart qui correspond à la solubilité du complexe et à l'influence qu'exerce indirectement sur lui la pyridine.

Influence de la concentration en pyridine. — Le seul examen de l'aspect du liquide séparé du précipité montre qu'en augmentant la concentration en pyridine on diminue le taux de la transformation du cuivre en sulfocyanate complexe.

Avec 0 g. 050 de cuivre et 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium, à la dilution de 110 cm³, le liquide garde une teinte bleutée de plus en plus marquée dès qu'on dépasse 2 cm³ de pyridine.

Cette augmentation de la teneur en pyridine rend imprécis les titrages de l'excès de sulfocyanate au moyen de la solution argentique : la sensibilité du virage est très affaiblie, car la coloration rouge du sulfocyanate de fer, au lieu d'apparaître brusquement, n'est stable qu'avec des excès notables de solution titrée.

Influence de la dilution. — Dans les expériences qui précèdent, les substances réagissantes étaient uniformément amenées au volume de 110 cm³. On peut constater, lorsqu'on porte ce volume à 200, 300, 500 cm³, les concentrations en cuivre, sulfocyanate, pyridine, restant les mêmes, que le taux de la transformation du cuivre en complexe diminue à mesure que croît la dilution. Le liquide surnageant le précipité conserve, en effet, une teinte de plus en plus marquée. Cette constatation n'a pas été confirmée par le titrage du sulfocyanate en excès, par suite de l'imprécision du virage dans les conditions réalisées.

II. — Composition du précipité.

Des déterminations plus précises ont été effectuées en vue d'établir dans quelles proportions le cuivre, la pyridine, l'acide sulfocyanique, entrent dans la composition du précipité, et de rechercher si ces proportions sont indépendantes de la dilution et de la concentration de chacun des réactifs.

On a vu que la fraction de cuivre qui reste dissoute en présence des réactifs précipitants augmente avec la dilution. L'expérience prouve d'ailleurs que le complexe est attaqué par l'eau; il ne peut être lavé sur filtre qu'avec de l'eau distillée tenant en dissolution du sulfocyanate d'ammonium et de la pyridine, qui entravent sa dissociation. Pratiqué dans ces conditions, le lavage ne présente d'inconvénient que si l'on se propose seulement de doser le cuivre par pesée sous forme de sulfure, après incinération du précipité (24).

Il est très difficile d'éliminer complètement la pyridine et le sulfocyanate en excès sans faire éprouver au précipité d'altération appréciable. La technique adoptée par SPACU et DICK répond au double souci de limiter l'intervention de l'eau au cours des lavages et de retarder le plus possible le départ des dernières traces de ces réactifs dans le but de prévenir la dissociation du complexe (25).

Le précipité est d'abord lavé à l'eau additionnée de 3 grammes de sulfocyanate d'ammonium et de 3 cm³ de pyridine par litre, puis six à huit fois avec de l'alcool à 75° contenant par litre 0 g. 50 de sulfocyanate et 8 cm³ de pyridine. Le précipité retient alors un peu d'eau et de sulfocyanate, qu'on entraîne avec 1 à 2 cm³ d'alcool absolu contenant 11 gouttes de pyridine pour 20 cm³; on le dessèche en le laissant quinze à vingt minutes dans un exsiccateur contenant de l'acide phosphorique.

Cette série d'opérations conduit SPACU et DICK à doser le cuivre par pesée du précipité ainsi purifié, auquel ils attribuent la formule théorique $(\text{SCN})_2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2$. Bien que les résultats qu'ils ont publiés s'écartent très peu, soit par excès, soit par défaut, des nombres théoriques, les derniers lavages à l'alcool et à l'éther ne peuvent suffire à débarrasser complètement le précipité de l'excès de sulfocyanate alcalin qu'il retient, pas plus qu'une dessiccation rapide, telle qu'ils la pratiquent, n'en exclut tout l'excès de pyridine.

L'élimination de ces substances ne pouvant être assurée qu'aux dépens de la stabilité du précipité, on voit qu'il faut renoncer à tirer de l'analyse de celui-ci sa composition exacte. Il est préférable d'y arriver indirectement et de la déduire des concentra-

(24) G. SPACU, *Zeit. anal. Ch.*, t. 31, p. 27, 1925.

(25) G. SPACU et J. DICK, *Zeit. anal. Ch.*, t. 71, p. 185, 1927; *Id.*, *ibid.*, t. 78, p. 241, 1929.

tions respectives auxquelles le cuivre, la pyridine et le sulfocyanate restent en excès dans le liquide séparé du précipité. De ces concentrations, dont la mesure ne demande qu'une prise d'essai du liquide, on déduit les excès des substances correspondantes, et par suite les quantités précipitées. Mais il faut que l'erreur commise dans l'évaluation de la fraction de liquide prélevée soit négligeable, car les erreurs qu'elle entraîne dans le calcul sont d'ordre différent pour chacun des constituants du précipité, et conduiraient, si elles dépassaient une certaine limite, à lui assigner une composition inexacte.

C'est ce qui aurait lieu, si, comme on le fait le plus souvent en analyse volumétrique, on attribuait au liquide séparé du précipité le même volume qu'à leur mélange. Il ne peut cependant être question d'apprécier le volume du précipité pour le retrancher du volume total. Par contre, on a de son poids une valeur suffisamment approchée en l'égalant à la quantité théorique de sulfocyanate complexe correspondant à la dose de cuivre en expérience et calculée d'après la formule $(\text{SCN})_2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2$. Il suffit alors de déterminer le poids du mélange contenant le cuivre et les réactifs, pour avoir, par différence, celui du liquide séparé du précipité.

MODE OPÉRATOIRE.

Pour mesurer les doses de cuivre à mettre en expérience, j'ai utilisé deux solutions de sulfate de cuivre cristallisé exactement titrées :

l'une, à 3 g. 928 par litre, contenant 1 milligramme de cuivre par centimètre cube; 100 cm³ de cette solution fournissent un poids de sulfate de baryum égal à 0 g. 3671;

l'autre, deux fois plus concentrée.

Le sulfocyanate d'ammonium a été employé en solutions sensiblement N/10 et N/5. On détermine les poids de sulfate de baryum que fournissent 25 cm³ de ces solutions après oxydation. Pour cela, la prise d'essai est maintenue au bain-marie pendant une heure, avec un excès d'eau bromée. Le brome est ensuite chassé à l'ébullition, puis le volume du mélange amené au voisinage de 100 cm³ par addition d'eau distillée. On acidifie avec 0 cm³ 5 d'acide chlorhydrique et on précipite par du chlorure de baryum,

l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'acide sulfo-cyanique.

Pour étudier la composition du précipité et les variations de cette composition avec les concentrations en cuivre, pyridine et sulfo-cyanate, ces substances ont été mises en réaction à la dilution uniforme de 100 cm³.

Dans un ballon jaugé de 100 cm³, muni d'un bouchon et taré à 1 centigramme près, on introduit successivement le cuivre, la pyridine, le sulfo-cyanate, et on complète avec de l'eau distillée exempte de cuivre. Le ballon est bouché, agité fortement, puis laissé au repos pendant une heure.

On le pèse ensuite au centigramme, pour déduire le poids P du mélange.

Si l'on admet que la dose de cuivre a soit tout entière transformée en sulfo-cyanate de cuivre-II-dipyridine, et que celui-ci soit complètement insolubilisé, le poids de précipité est donné en multipliant a par le facteur :
$$\frac{(\text{SCN})^2 \text{ Cu (C}^5\text{H}^5\text{N)}^2}{\text{Cu}} = 3,314.$$

Il suffit de le calculer à 1 cg. près et de le retrancher du poids P du mélange; on a celui du liquide surnageant le précipité.

Le liquide est séparé par filtration. On en recueille deux portions dans des ballons tarés avec leurs bouchons; l'une, de 50 cm³, destinée au dosage du sulfo-cyanate; l'autre, de 20 cm³, à celui de la pyridine, et on détermine à 1 cg. près le poids de chaque prise d'essai.

1° *Dosage du sulfo-cyanate.* — Les 50 cm³ de liquide filtré dont on a déterminé le poids P' sont versés dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cm³; on y joint les eaux de lavage du ballon et on élimine la pyridine par entraînement à la vapeur. Le liquide est ensuite additionné d'eau bromée en excès et on le maintient au bain-marie pendant une heure, en ajoutant à nouveau de l'eau bromée dans le cas où l'excès de brome aurait disparu. On chasse ensuite le brome par ébullition et on amène le volume du liquide au voisinage de 50 cm³ par addition d'eau distillée.

Le soufre de l'acide sulfo-cyanique a été oxydé et converti en acide sulfurique. On acidifie avec 0 cm³ 5 d'acide chlorhydrique et

on précipite à l'ébullition par du chlorure de baryum ajouté en quantité suffisante pour assurer la précipitation de l'acide sulfurique provenant du sulfocyanate et aussi de celui qui a été introduit avec le cuivre sous forme de sulfate. Après lavage et incinération du précipité barytique, on en détermine le poids p .

Si le dosage avait été effectué sur la totalité du liquide baignant le précipité, on aurait un poids de sulfate de baryum égal à :

$$\frac{P - 5,314 a}{p'} p.$$

Soient b le poids de sulfate de baryum fourni par l'acide sulfurique combiné à la dose de cuivre en expérience, c celui qui correspond au produit d'oxydation du sulfocyanate employé pour la précipitation du cuivre; la différence

$$b + c - \frac{P - 5,314 a}{p'} p$$

donne le poids de sulfate de baryum qui correspond au sulfocyanate précipité. On obtient la quantité de ce dernier en multipliant la différence précédente par le facteur $\frac{\text{SCNNH}^4}{\text{SO}^4\text{Ba}} = 0,32605$.

On la calcule en (SCN), en employant comme facteur :

$$\frac{(\text{SCN})}{\text{SO}^4\text{Ba}} = 0,2488.$$

2° *Dosage de la pyridine.* — La pyridine est insolubilisée à l'état de chloroplatinate. Celui-ci, traité dans les conditions étudiées par DELÉPINE et SORNET (26), puis calciné, laisse un résidu de platine dont le poids est proportionnel à celui de pyridine mise en œuvre.

Dans un ballon de 150 cm³, on introduit les 20 cm³ de prise d'essai de poids P'' , qui ont été prélevés en vue du dosage de la pyridine, ainsi que les eaux de lavage nécessaires pour faire passer dans le ballon la totalité de ce liquide. On ajoute quelques gouttes de lessive d'hydroxyde de sodium. La pyridine est séparée par entraînement à la vapeur. Pour que les pertes soient évitées, l'appareil distillatoire doit comporter, pour l'écoulement des vapeurs condensées, un tube renflé en boule à son extrémité supérieure.

(26) M. DELÉPINE et R. SORNET, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, IX, p. 706, 1911.

L'extrémité inférieure plonge jusqu'au fond d'une fiole d'Erlenmeyer, dans laquelle on a introduit une solution de chlorure de platine en quantité suffisante pour que le réactif soit en excès par rapport à la pyridine.

Le liquide est ensuite évaporé à sec, au bain-marie, dans une capsule en verre. On enlève à froid, l'excès d'acide chloroplatinique, par un mélange d'une partie d'alcool absolu avec trois parties d'éther absolu. Le résidu, séché sur filtre, est incinéré. Le résidu de platine est pesé, et on a, en multipliant son poids par le coefficient $\frac{(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})}{\text{Pt}} = 0,81$, celui de pyridine correspondant.

En multipliant ce résultat par le rapport $\frac{P - 5,314 a}{P'}$, on a l'excès de pyridine contenu dans le liquide total séparé du précipité.

Pour évaluer la pyridine précipitée, il faut nécessairement que cette base ait été introduite avec le cuivre et le sulfocyanate en quantité connue. Comme il est difficile de peser exactement les petites quantités de pyridine nécessaires à la réaction, j'ai utilisé, dans les essais comportant le dosage de la pyridine, une solution de cette base titrée au moyen de la méthode au chloroplatinate. Un volume déterminé de la solution renfermant un poids connu de pyridine est mis en expérience. Il suffit de retrancher du poids de pyridine qu'il contient le résultat précédent pour avoir la quantité de pyridine contenue dans le précipité.

3° *Dosage du cuivre.* — a) Dans la plupart des cas étudiés, il ne reste en solution qu'un poids de cuivre de l'ordre du dixième de milligramme. On peut l'évaluer avec une approximation suffisante par colorimétrie, en faisant passer le cuivre en solution chloroformique sous forme de sulfocyanate complexe.

Comme celui du sulfocyanate, le dosage se fait sur 50 cm³ de liquide filtré provenant du mélange dans un ballon de 100 cm³ de la dose de cuivre *a* avec les mêmes volumes de pyridine et de solution de sulfocyanate d'ammonium. On peut négliger ici la présence du précipité sans qu'il en résulte d'erreur appréciable : il est donc inutile de prendre le poids du mélange et celui du liquide prélevé.

Les 50 cm³ sont versés dans une ampoule à décantation de

100 cm³; on les additionne de sulfocyanate en quantité nécessaire pour rétablir la concentration à laquelle ce réactif avait été introduit dans le mélange initial (27).

On ajoute exactement 5 cm³ de chloroforme, et, après avoir agité fortement, on laisse déposer. Le chloroforme se sépare coloré en vert.

Pour préparer un liquide de comparaison, on prend une autre ampoule à décantation de 100 cm³ identique à la première, en particulier dans la partie allongée qui surmonte le robinet et qui doit être de même diamètre. On y introduit 50 cm³ d'un mélange aqueux contenant la moitié des volumes de pyridine et de sulfocyanate qui avaient été mis en expérience avec la dose de cuivre *a*; comme dans l'ampoule précédente, on ajoute 50 cm³ de chloroforme.

On verse à raison d'une goutte à la fois, et en agitant après chaque addition, une solution de sulfate de cuivre à 0 mg. 5 de cuivre par centimètre cube, jusqu'à ce que le chloroforme se sépare avec une coloration verte identique en intensité à celle du liquide chloroformique séparé dans la première opération.

La teneur en cuivre de 50 cm³ de liquide filtré, traité dans la première ampoule, est égale à celle qu'il a fallu introduire dans la seconde pour réaliser l'égalité des teintes, et le poids de cuivre non précipité dans les 100 cm³ de mélange total est donné, au dixième de milligramme près, par lecture du volume en dixième de centimètre cube de solution titré de cuivre, versé dans le second essai.

b) Ce mode de titrage n'est utilisable que si la dose de cuivre restée en solution dans le liquide surnageant le précipité ne dépasse pas 1 milligramme. Dans les expériences pour lesquelles cette concentration se trouve dépassée, le cuivre a été dosé directement dans le précipité :

On se sert alors, pour séparer le liquide du précipité, d'un petit

(27) La quantité de sulfocyanate précipité par 10 mg. de cuivre est sensiblement contenue dans 3 cm³ de solution N/10. On voit que si les 100 cm³ de mélange comportaient par exemple 50 mg. de cuivre et 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate, il faudrait, pour que ce résultat soit atteint, ajouter 5 cm³ de cette solution à 50 cm³ de liquide filtré.

La pyridine est précipitée à dose assez faible (0 g. 025 pour 10 mg. de cuivre) par rapport aux quantités mises en expérience (au moins égale à 1 cm³, soit sensiblement 1 g.), pour qu'on puisse se dispenser de la ramener à la concentration initiale.

filtre sans pli. Afin d'éviter toute altération pouvant résulter de l'emploi de l'eau, pour entraîner, puis laver le précipité, on la remplace par une solution aqueuse contenant sensiblement les mêmes proportions de pyridine et de sulfocyanate d'ammonium que le liquide filtré. Avec cette solution, on détache d'abord les dernières traces de précipité restées adhérentes aux parois du ballon, puis, lorsqu'elles sont passées sur le filtre, on lave ce dernier à plusieurs reprises. Le précipité ne retient qu'un excès de sulfocyanate et de pyridine. On le sèche à l'étuve, puis on l'incinère dans un petit creuset de porcelaine. Le résidu de sulfure est dissous au bain-marie dans 1 à 2 cm³ d'eau régale. On évapore à siccité; on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique afin de chasser l'acide azotique en excès et on évapore à nouveau à sec. Le résidu est ensuite dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu.

La solution et les eaux de lavage du creuset sont transvasées dans une capsule de platine tarée et on y précipite le cuivre à l'aide d'un morceau de zinc pur. Enfin le dépôt de cuivre restant après dissolution du zinc est lavé à l'eau bouillante, ensuite à l'alcool, puis desséché à l'étuve et finalement pesé.

Les résultats suivants sont relatifs à la précipitation de 0 g. 050 de cuivre par 25 cm³ d'une solution aqueuse de pyridine à 10 cm³ pour 250 cm³ (soit 1 cm³ de pyridine) et 25 cm³ d'une solution sensiblement décimale de sulfocyanate d'ammonium. Le mélange, complété à 100 cm³ avec de l'eau distillée, a été maintenu pendant une heure à la température de 43°5 :

SO⁴Ba fourni :

- 1° par 0 g. 050 de cuivre introduit sous forme de sulfate b = 0 g. 4836
- 2° après oxydation, par 25 cm³ de solution de sulfocyanate c = 0 g. 5852

Ce dernier poids correspond à 7 g. 632 de SCNNH⁴ par litre de solution (concentration N/10 = 7 g. 641 par litre).

Platine obtenu à partir de 25 cm³ de la solution de pyridine 0 g. 4206

Pyridine correspondante..... 0 g. 9769

Poids du mélange.....	100 g. 02
Poids théorique du précipité.....	0 g. 26
Poids théorique du liquide.....	99 g. 76

1° *Dosage de (SCN)*. — Prise d'essai : 50 g. 03.

SO ⁴ Ba obtenu.....	0 g. 2046
SO ⁴ Ba correspondant au liquide total.....	0 g. 4080
SO ⁴ Ba correspondant à (SCN) précipité.....	0 g. 3608
(SCN) précipité.....	0 g. 0898

2° *Dosage de la pyridine*. — Prise d'essai : 20 g. 07.

Platine obtenu.....	0 g. 2412
Pyridine en excès dans le liquide total.....	0 g. 8303
Pyridine précipitée.....	0 g. 4266

3° *Dosage du cuivre*.

Cuivre resté en solution.....	0 g. 0001
Cuivre précipité.....	0 g. 0499

En additionnant les poids de (SCN), de pyridine et de cuivre précipités, on trouve 0 g. 2663, nombre très voisin du poids théorique de sulfocyanate de cuivre-dipyridine calculé pour 0 g. 050 de cuivre, soit 0 g. 2657.

Cependant, si l'on rapproche les proportions des constituants, telles que les donne l'analyse, de celles qui se déduisent de la formule théorique, on constate des écarts qui prouvent que la précipitation ne s'est pas faite selon cette formule :

	RÉSULTATS OBTENUS (en g.)	COMPOSITION du PRÉCIPITÉ (en p. 100)	COMPOSITION THÉORIQUE de (SCN) ² CuPy ² (en p. 100)
Cuivre	0,0499	48,74	18,82
(SCN)	0,0898	33,72	34,38
Pyridine	0,4266	47,54	46,80

La proportion de pyridine est supérieure à celle que prévoit la théorie, tandis que celle d'acide sulfocyanique est en déficit. L'écart, pour ce dernier, voisin de 1,6 p. 100, se rapproche de celui qui résulte des titrages volumétriques donnés précédemment.

En admettant que tout le sulfocyanate contenu dans le précipité y soit sous forme de sulfocyanate de cuivre-dipyridine, le calcul

donne 0 g. 2612 de complexe contenant 0 g. 0492 de cuivre et 0 g. 1222 de pyridine. Il y aurait donc en excès 0 g. 0007 de cuivre et 0 g. 0044 de pyridine.

Ainsi le précipité doit comporter, en plus du sulfocyanate complexe, une autre combinaison également insoluble dans l'eau, renfermant le cuivre en excès.

On ne parvient à isoler le premier qu'en l'enlevant au précipité à l'aide de chloroforme, qui le dissout et le laisse comme résidu après évaporation.

Séparation du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine. — La séparation de ce composé exige que le mélange renferme un grand excès de pyridine. Le complexe est en effet insoluble dans le chloroforme; il ne se dissout que dans des mélanges de ce solvant avec la pyridine.

Afin d'obtenir une quantité de complexe suffisante pour vérifier sa composition, j'ai procédé de la manière suivante :

Dans une ampoule à décantation de 500 cm³, on introduit 1 gramme de sulfate de cuivre cristallisé dissous dans 100 cm³ d'eau distillée, soit sensiblement 0 g. 25 de cuivre, puis 50 cm³ de pyridine. Le sulfocyanate d'ammonium est ajouté à raison de 20 cm³ d'une solution au 1/10. Enfin, on verse 100 cm³ de chloroforme et on agite fortement.

Après repos, le mélange se sépare en deux couches. On soutire et on filtre la partie chloroformique, fortement colorée en vert. On renouvelle l'épuisement du mélange avec du chloroforme tant que celui-ci prend une teinte verte appréciable, puis on laisse évaporer l'ensemble des liquides chloroformiques filtrés.

Le résidu contient de la pyridine en excès. On le lave avec du chloroforme, puis on le maintient jusqu'à poids constant dans un exsiccateur renfermant de l'acide sulfurique.

L'analyse du produit ainsi obtenu a été effectuée sur deux portions : l'une de 0 g. 50 pour le dosage de l'acide sulfocyanique et pour celui du cuivre; l'autre de 0 g. 25 pour celui de la pyridine.

1° *Dosage de (SCN).* — La prise d'essai de 0 g. 50 est délayée dans une capsule en verre avec 10 cm³ d'eau distillée et quelques gouttes de lessive d'hydroxyde de sodium. On évapore au bain-

marie pour chasser la pyridine; le résidu, repris par 25 cm³ d'eau, est oxydé à l'aide d'eau bromée en excès. On pèse l'acide sulfurique formé, à l'état de sulfate de baryum, pour en déduire (SCN) correspondant.

2° *Dosage du cuivre.* — On l'effectue sur le liquide filtré séparé du précipité barytique.

3° *Dosage de la pyridine.* — La prise d'essai prélevée pour le dosage est traitée dans un petit ballon de 150 cm³ par 10 cm³ d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de lessive d'hydroxyde de sodium. La pyridine est entraînée à la vapeur et reçue dans une solution de chlorure de platine, puis séparée à l'état de chloroplatinate.

Les résultats concordent avec la formule théorique :

	RÉSULTATS (en g.)	COMPOSITION DU PRODUIT (en p. 100)	COMPOSITION THÉORIQUE de (SCN) ² CuPy ² (en p. 100)
(SCN) de 0 g. 50.....	0,4709	34,48	34,38
Cuivre.....	0,0934	48,68	48,82
Pyridine de 0 g. 25....	0,1174	46,96	46,80

On observe seulement un très léger excès de pyridine; mais entre (SCN) et Cu, on trouve le rapport $\frac{0,4709}{0,0934} = 1,829$, sensiblement égal au rapport théorique $\frac{2 \text{ (SCN)}}{\text{Cu}} = 1,827$.

De cette analyse et de celle qui fournit la composition du précipité résultant de l'addition de pyridine et de sulfoeyanate d'ammonium à une solution d'un sel de cuivre, on doit conclure que le métal n'est pas insolubilisé sous la forme exclusive de sulfoeyanate de cuivre-II-dipyridine, puisque le précipité contient en excès, par rapport à ce composé, de la pyridine et du cuivre.

I. — On a vu que le précipité n'est soluble dans le chloroforme qu'en présence d'un excès suffisant de pyridine; sinon le chloroforme n'en dissout qu'une partie.

Quant au complexe obtenu après extraction chloroformique, il

est insoluble dans le chloroforme lorsqu'il a été complètement privé de pyridine, mais il se dissout dans ce solvant dès qu'on ajoute de la pyridine.

On peut démontrer d'une manière différente la nécessité d'un excès de pyridine par rapport à la formule du complexe, pour rendre celui-ci soluble dans le chloroforme :

Dans une ampoule à décantation, on introduit 0 g. 010 de cuivre dissous dans 10 cm³ d'eau distillée sous forme de sulfate, puis 5 cm³ de solution de sulfocyanate d'ammonium à 10 g. par litre, 0 cm³ 1 de pyridine et 50 cm³ de chloroforme. On agite fortement. Il reste une grande partie de complexe insoluble dans le chloroforme, car la pyridine se trouve en quantité insuffisante pour le faire passer entièrement en solution. Il s'en dissout néanmoins une petite proportion, qui donne au liquide chloroformique une coloration vert clair.

Ce liquide, soutiré et filtré, est réparti en deux portions égales dans deux petites ampoules à décantation. Dans l'une, on ajoute 5 cm³ d'eau distillée; dans l'autre, 5 cm³ d'une solution de sulfate de cuivre au 1/20, et on agite fortement les deux ampoules.

Dans les deux cas, le liquide (eau ou solution de sulfate de cuivre), mis au contact de la solution chloroformique, lui enlève de la pyridine, ce qui a pour conséquence de diminuer la concentration en complexe. Avec l'eau, on constate seulement un affaiblissement de la coloration verte du chloroforme; mais avec le sulfate de cuivre, la pyridine passe entièrement en solution aqueuse, sous forme de complexe cupripyridiné; la décoloration du chloroforme est alors rendue totale.

Ceci conduit à envisager deux combinaisons distinctes entre le cuivre, l'acide sulfocyanique et la pyridine : l'une répondant à la formule $(\text{SCN})_2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$, insoluble dans l'eau et dans le chloroforme; l'autre, contenant une proportion plus élevée de pyridine, soluble dans le chloroforme.

Cette seconde combinaison, qui n'existerait qu'en présence d'un excès de pyridine, est à rapprocher des sulfocyanates complexes, insolubles dans l'eau, que donne la pyridine avec le cobalt et le nickel.

Le complexe cobaltique, étudié par F. REITZENSTEIN (28), par

28) F. REITZENSTEIN, *Zeitsch. anorg. Chem.*, t. 32, p. 304, 1902.

J. SAND (29), puis par SPACU, qui a utilisé sa formation en analyse (30), répond à la constitution $(\text{SCN})^2\text{Co}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4$. SPACU a appliqué la réaction au nickel, qui dans les mêmes conditions donne un sulfocyanate complexe de formule : $(\text{SCN})^2\text{Ni}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4$ (31).

On peut admettre pour le cuivre l'existence d'une combinaison sulfocyanique analogue aux précédentes, de formule $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4$, renfermant deux fois plus de pyridine que le sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine. Cette combinaison, soluble dans le chloroforme, ne serait stable qu'en présence de pyridine en excès; toute influence tendant à diminuer cet excès entraînerait la dissociation de la combinaison et la formation du composé dipyridiné.

Quand on ajoute de la pyridine et un sulfocyanate alcalin à un sel de cuivre, les deux combinaisons doivent se former et être en équilibre dans le mélange. Elles existent donc simultanément dans le précipité, en proportions variables suivant la concentration du milieu en pyridine. Il en résulte forcément que la proportion de pyridine contenue dans le précipité doit être supérieure à celle qui correspond à la formule théorique $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$.

II. — Dans l'une ou l'autre de ces combinaisons, on a entre (SCN) et le cuivre le même rapport $\frac{2(\text{SCN})}{\text{Cu}}$. On a vu cependant que le rapport calculé entre les quantités de (SCN) et de cuivre précipités indique que le cuivre est en excès par rapport à (SCN) . Une réaction de précipitation distincte de la formation de sulfocyanates complexes, s'effectue donc en même temps que celle-ci et entraîne une partie du cuivre sous une autre forme insoluble. La réaction fournirait soit un sulfocyanate insoluble plus riche en cuivre, soit un composé également insoluble, n'admettant pas l'acide sulfocyanique comme constituant.

Dans le premier cas, la production d'un peu de sulfocyanate de cuivre-I peut seule être invoquée. On sait qu'il s'en forme lorsqu'on met en solution un sel de cuivre avec un sulfocyanate alcalin. Mais

(29) J. SAND, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, t. 36, p. 1444, 1903.

(30) G. SPACU, *Bull. Soc. sc. Cluj*, t. 1, p. 348, 1922; *Id.*, *Zeitschr. anal. Ch.*, t. 64, p. 342, 1924.

(31) *Id.*, *Bull. Soc. Cluj*, t. 1, p. 314, 1922; *Id.*, *Zeitschr. anal. Ch.*, t. 64, p. 355, 1924.

on peut aussi envisager la précipitation partielle du cuivre à l'état d'hydroxyde, soit libre, soit associé au sulfocyanate complexe et à la pyridine sous forme de combinaison.

Pour tirer quelque certitude de l'examen de ces hypothèses, en vue de vérifier si l'une d'elles s'accorde avec l'expérience, il est nécessaire de s'adresser à des mélanges de cuivre, de sulfocyanate et de pyridine donnant lieu à la formation de précipités dans lesquels le cuivre est en assez grand excès. Il y a donc lieu d'étudier au préalable les conditions desquelles dépend la composition du précipité.

J'ai dans ce but effectué plusieurs séries d'expériences, en faisant varier dans chacune d'elles la concentration de l'une des substances réagissantes, celles des autres restant constantes. Les déterminations n'ont porté que sur le sulfocyanate et le cuivre précipités. Les rapports calculés entre les résultats obtenus suffisent pour apprécier dans quelle proportion la précipitation du cuivre s'écarte de la précipitation théorique.

J'ai envisagé ensuite l'influence de la dilution et celle de la température.

Influence de la concentration en cuivre. — Cette étude porte sur deux sortes de mélanges : dans les uns, le cuivre est introduit à des doses inférieures à celle dont la quantité de sulfocyanate en expérience entraîne théoriquement la précipitation sous forme de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine. Dans les autres cas, c'est au contraire le cuivre qui est en excès.

Le volume de pyridine a été fixé à 2 cm³. Une quantité inférieure de cette base ajoutée aux solutions de sel de cuivre les plus concentrées serait insuffisante pour assurer la dissolution de l'hydroxyde de cuivre.

La solution de sulfocyanate employée était sensiblement décimale. Dans chaque cas il en a été introduit 25 cm³.

Tous les essais de cette série ont été effectués à la dilution de 100 cm³ et à la température de 16 degrés.

POIDS DE CUIVRE en expérience (en g.)	CUIVRE PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) correspondant théoriquement au cuivre précipité (en g.)	(SCN) ppté
				Cu ppté
0,0200	0,0199	0,0358	0,0364	1,80
0,0300	0,0298	0,0537	0,0544	1,80
0,0400	0,0398	0,0716	0,0727	1,79
0,0500	0,0497	0,0891	0,0908	1,79
0,0600	0,0595	0,1060	0,1087	1,78
0,0700	0,0692	0,1228	0,1264	1,78
0,0750	0,0739	0,1305	0,1350	1,77
0,0800	0,0767	0,1370	0,1401	1,78
0,0850	0,0790	0,1400	0,1444	1,77
0,0900	0,0796	0,1410	0,1455	1,77
0,1000	0,0804	0,1448	0,1469	1,76
0,1200	0,0812	0,1425	0,1484	1,75
0,1500	0,0820	0,1431	0,1498	1,74

1° D'après ces expériences, on voit que la précipitation du cuivre, même quand le sulfocyanate est en excès, n'est jamais complète. Il en reste toujours, dans le liquide surnageant le précipité, une fraction dont la valeur augmente à mesure que la dose de cuivre tend à devenir *équivalente* à celle de sulfocyanate. En effet, tandis qu'avec 0 g. 020 de cuivre la proportion restée dissoute n'est que de 0,5 p. 100, elle s'élève progressivement à mesure qu'augmente le poids de métal en expérience. Avec 0 g. 080, quantité voisine de celle qui correspond théoriquement à 25 cm³ de la solution sulfocyanique employée, soit 0 g. 0795, elle atteint 4,1 p. 100.

2° Un excès de cuivre par rapport au sulfocyanate n'assure pas davantage la précipitation complète de ce dernier qu'un excès de sulfocyanate n'assure celle du cuivre. Il ne fait qu'abaisser la fraction restée dissoute. Ainsi, avec 0 g. 080 de cuivre, 5,9 p. 100 de sulfocyanate échappe à la précipitation; cette proportion prend des valeurs décroissantes à mesure que les doses de cuivre augmentent; avec 0 g. 1500 de cuivre, on la trouve égale à 1,7 p. 100.

Ces variations indiquent que le complexe, bien que peu soluble, est légèrement dissocié, et que les mélanges dans lesquels il prend naissance sont le siège d'un état d'équilibre se déplaçant dans le

sens de la précipitation lorsqu'on augmente l'excès de l'un des constituants.

3° Le sulfocyanate est toujours précipité en quantité inférieure à celle que fait prévoir la formule théorique qui exigerait entre les teneurs du précipité en (SCN) et en cuivre un rapport égal à $\frac{2(\text{SCN})}{\text{Cu}} = 1,826$. On s'en écarte d'autant plus que le cuivre est introduit à dose plus élevée et que, par conséquent, il en reste dissous un plus grand excès.

Ainsi qu'on a déjà été conduit à l'admettre, le sulfocyanate complexe n'est pas la seule combinaison insoluble dans laquelle le cuivre se trouve entraîné, puisque dans le précipité, le métal est en excès par rapport à (SCN). On voit, en outre, que la réaction de précipitation dont s'accompagne la formation du complexe participe elle-même à un état d'équilibre, puisqu'elle dépend de la concentration en métal.

Influence de la concentration en sulfocyanate. — Les expériences effectuées à la dilution de 100 cm³ portent toutes sur 0 g. 050 de cuivre en présence d'une même quantité de pyridine, 1 cm³.

Le sulfocyanate d'ammonium a été introduit en solution sensiblement N/5. Température : 16 degrés.

VOLUME DE SOLUTION de SCNNH ₄ (en cm ³)	CUIVRE PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) correspondant théoriquement au cuivre précipité (en g.)	(SCN) ppté Cu ppté
10	0,0498	0,0888	0,0910	1,783
15	0,0499	0,0896	0,0911	1,796
20	0,0500	0,0908	0,0913	1,816
30	0,0500	0,0930	0,0913	1,860
40	0,0500	0,0957	0,0913	1,914

Ces résultats montrent que la concentration en sulfocyanate exerce une influence très marquée sur la composition du précipité. Dans les conditions expérimentales envisagées, le sulfocyanate et le cuivre ne sont précipités dans le rapport théorique :

$$\frac{2(\text{SCN})}{\text{Cu}} = 1,826,$$

qu'en présence d'un excès déterminé de sulfocyanate alcalin. Le volume de solution N/5 qu'il faudrait introduire pour assurer cet excès est compris entre 20 et 30 cm³.

L'addition de sulfocyanate en quantité insuffisante donne lieu à un précipité renfermant un excès de cuivre par rapport à la formule théorique; l'écart est d'autant plus élevé que la concentration du mélange en sulfocyanate est plus faible.

Si, au contraire, on met en expérience une quantité de sulfocyanate supérieure à celle qu'il faudrait pour avoir une précipitation conforme à la théorie, le précipité contient un excès d'acide sulfocyanique et l'écart augmente dans le même sens que l'excès de sulfocyanate.

Influence de la concentration en pyridine. — Deux séries d'expériences comportant toutes 0 g. 050 de cuivre ont été réalisées à la dilution uniforme de 100 cm³ et à la température de 16 degrés : les premières avec 25 cm³ d'une solution sensiblement N/10 de sulfocyanate d'ammonium, les autres avec 40 cm³ d'une solution sensiblement N/5.

VOLUME DE PYRIDINE (en cm ³)	CUIVRE PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) correspondant théoriquement au cuivre précipité (en g.)	(SCN) ppté Cu ppté
I — Avec 25 cm ³ de solution de SCNNH ⁴ N/10.				
1	0,0499	0,0893	0,0911	1,790
2	0,0497	0,0889	0,0908	1,789
5	0,0492	0,0879	0,0899	1,787
10	0,0484	0,0863	0,0884	1,783
II. — Avec 40 cm ³ de solution de SCNNH ⁴ N/5.				
1	0,0500	0,0957	0,0913	1,914
2	0,0499	0,0942	0,0911	1,888
5	0,0498	0,0891	0,0910	1,789
10	0,0495	0,0873	0,0905	1,764

On voit que si l'on augmente la proportion de pyridine, on élève la fraction de cuivre qui échappe à la précipitation; en outre, la composition du précipité est modifiée. Le rapport entre le sulfocyanate et le cuivre précipités s'abaisse progressivement, autrement dit la proportion d'acide sulfocyanique contenue dans le précipité diminue.

La variation est particulièrement nette dans les mélanges renfermant un grand excès de sulfocyanate. Ainsi, dans les expériences faites avec 40 cm³ de solution N/5 de sulfocyanate d'ammonium, la proportion de (SCN) précipité, qui dépasse largement la proportion théorique pour les doses de pyridine les plus faibles, s'abaisse à mesure que celles-ci augmentent; à partir d'un excès déterminé de pyridine, c'est le cuivre qui se trouve en excès dans le précipité.

Influence de la température et de la dilution. — Dans toutes les expériences qui précèdent, le cuivre, la pyridine et le sulfocyanate ont réagi sous le volume constant de 100 cm³ et à la même température : 16 degrés. Il y a lieu de rechercher si, les quantités des trois substances restant les mêmes, la composition du précipité est indépendante des variations de la température et de la dilution.

1° Température. — Les expériences suivantes portent sur 0 g. 050 de cuivre, 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution de sulfocyanate d'ammonium sensiblement décimale, la dilution restant fixée à 100 cm³.

TEMPÉRATURE	CUIVRE PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) correspondant théoriquement au cuivre précipité (en g.)	(SCN) précipité Cu précipité
13°	0,0499	0,0898	0,0911	1,800
16°	0,0499	0,0893	0,0911	1,790
20°	0,0498	0,0886	0,0910	1,779
23°	0,0497	0,0881	0,0908	1,773

2° Dilution. — Avec 0 g. 050 de cuivre, 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution sensiblement décimale de sulfocyanate

d'ammonium, et à la température de 43 degrés, les résultats suivants ont été obtenus :

DILUTION (en m ³)	CUIVRE PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) PRÉCIPITÉ (en g.)	(SCN) correspondant théoriquement au cuivre précipité (en g.)	(SCN) pp ^{té} Cu pp ^{té}
50	0,0499	0,0904	0,0911	1,806
100	0,0499	0,0898	0,0911	1,800
250	0,0492	0,0865	0,0899	1,758
500	0,0483	0,0820	0,0882	1,698

Ainsi, les proportions relatives suivant lesquelles le sulfocyanate et le cuivre sont précipités s'écartent dans le même sens des proportions théoriques : quand on élève la température ou quand on augmente la dilution, le rapport $\frac{(\text{SCN}) \text{ pp}^{\text{té}}}{\text{Cu pp}^{\text{té}}}$ diminue; autrement dit, l'excès de cuivre par rapport à la composition du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine augmente.

De l'ensemble des déterminations effectuées, il ressort que la précipitation du cuivre par le sulfocyanate d'ammonium et la pyridine résulte d'états d'équilibre qui dépendent de l'excès de chaque réactif, de la dilution et de la température. La proportion de cuivre insolubilisé, la composition du précipité, sont conditionnées par ces divers facteurs.

La formation d'un précipité répondant à la composition du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine n'a lieu qu'avec une quantité déterminée de sulfocyanate, dépendant de celles de cuivre et de pyridine, en même temps que de la dilution et de la température.

Si cette quantité est dépassée, le précipité entraîne un excès de sulfocyanate par rapport à la formule théorique. Il y aurait, en même temps que la précipitation d'un sulfocyanate complexe cupripyridiné, celle d'une combinaison insoluble formée à partir de ce complexe et de sulfocyanate alcalin.

C'est au contraire le cuivre qui est en excès dans le précipité quand le sulfocyanate n'a pas été introduit en quantité suffisante.

Il s'y trouve forcément à l'état de combinaison insoluble distincte du sulfocyanate complexe.

Nous avons envisagé l'hypothèse que l'excès de cuivre pouvait être insolubilisé à l'état de sulfocyanate de cuivre-I. Pour pouvoir déceler plus sûrement ce composé, dans le cas où il existerait dans le précipité, il y a avantage à le rechercher dans les précipités qui s'éloignent le plus de la formule théorique, en particulier dans ceux qui résultent de l'action de la pyridine et du sulfocyanate aux dilutions de 250 et de 500 cm³.

Pour cette recherche, j'ai utilisé l'acétylène, qui est l'un des plus sensibles parmi les réactifs des sels de cuivre-I. Il a en outre l'avantage de ne pas exiger la mise en solution du précipité dans un réactif qui rendrait la recherche impossible.

Ainsi, on ne peut recourir aux réactifs des sels de cuivre-I, dont l'action s'exerce en liqueur acide : si l'on traite, en effet, le précipité par un acide, le sulfocyanate complexe est détruit, et en présence de l'acide sulfocyanique le sel de cuivre-II est réduit partiellement à l'état de sel de cuivre-I, de sorte que la recherche de sulfocyanate de cuivre-I préexistant dans le précipité est illusoire.

Pour procéder à cette recherche à l'aide de l'acétylène, il suffit de mélanger le précipité avec un peu d'eau ammoniacale, dans laquelle sont également solubles le sulfocyanate de cuivre-I et le sulfocyanate complexe. Dans la solution, on fait dégager de l'acétylène, qui doit fournir, en présence de traces de composé de cuivre-I, un précipité d'acétylure.

Aucun des précipités traités dans ces conditions n'a donné de réaction positive.

Ces précipités ne renferment donc pas de sulfocyanate de cuivre-I; par suite, l'acide sulfocyanique et le cuivre ne peuvent y être combinés dans un rapport inférieur à $\frac{2 \text{ (SCN)}}{\text{Cu}}$.

Il en résulte que les excès de cuivre, dont la présence est révélée par les différences entre le rapport $\frac{\text{(SCN) pp}^{\text{té}}}{\text{Cu pp}^{\text{té}}}$ et le rapport précédent, sont insolubilisés non sous la forme de combinaison sulfocyanique, mais à l'état d'hydroxyde.

Les expériences effectuées pour mettre en évidence l'influence de la concentration en pyridine sur la composition du précipité

ont montré qu'une augmentation de cette concentration abaisse le rapport $\frac{(\text{SCN}) \text{ pp}^{\text{té}}}{\text{Cu pp}^{\text{té}}}$; elle entraîne donc la précipitation d'une plus grande quantité d'hydroxyde.

Cela s'oppose à la propriété que possède la pyridine de contracter avec les sels de cuivre des combinaisons cupripyridinées solubles, d'autant plus stables qu'elle est à une concentration plus élevée. La précipitation d'hydroxyde ne dépend donc que secondairement de l'influence de la pyridine et implique nécessairement l'intervention d'une substance intermédiaire. Celle-ci ne peut avoir d'autre origine que le sulfocyanate alcalin dont l'hydroxyde est partiellement déplacé par la pyridine, et en proportion d'autant plus élevée que cette base est en excès plus considérable.

L'alcalinité ainsi libérée s'oppose à ce que tout le cuivre soit précipité sous forme de combinaison sulfocyanique et en laisse une fraction à l'état d'hydroxyde, qui est insolubilisé avec le sulfocyanate complexe.

Conclusions. — 1° La précipitation du cuivre par addition à un sel de cuivre de pyridine et d'un sulfocyanate alcalin n'est jamais complète.

On abaisse la proportion de métal qui reste dissoute, en augmentant la concentration en sulfocyanate; on l'élève au contraire lorsqu'on augmente, soit la concentration en pyridine, soit la dilution, ou encore quand on élève la température.

2° Ces variations influent également sur la composition du précipité, qui ne répond généralement pas à la formule du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine. En partant d'une dose de cuivre déterminée, il faut, pour atteindre cette composition, une quantité de sulfocyanate alcalin qui dépend de l'excès de pyridine, de la dilution et de la température.

Si cette quantité est dépassée, le précipité renferme un excès de (SCN); dans le cas contraire, c'est le cuivre qui est en excès.

D'autre part, l'analyse du précipité montre que la pyridine s'y trouve en excès par rapport à la formule du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine.

3° Ce composé n'est pas le seul sulfocyanate complexe que donne le cuivre avec la pyridine. En présence d'un excès de celle-ci, il se forme un complexe contenant une proportion de pyridine plus

élevée. Par analogie avec ce qui a lieu avec les sels de cobalt et de nickel, on peut admettre pour cette combinaison la formule $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^4$. Elle se distingue de la première par sa solubilité dans le chloroforme. C'est sa présence dans le précipité qui entraîne un excès de pyridine par rapport à la formule du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine.

4^e La précipitation d'un excès de cuivre par rapport à la quantité de (SCN) dépend de la proportion d'hydroxyde libéré par la pyridine à partir du sulfocyanate alcalin. Cet excès, en rapport avec la concentration en pyridine, est contenu dans le précipité à l'état d'hydroxyde de cuivre.

APPLICATION DE LA REACTION DE SPACU AU DOSAGE VOLUMETRIQUE DU CUIVRE

Bien que la proportion de cuivre insolubilisé par le sulfocyanate d'ammonium en présence de pyridine dépende, ainsi que la composition du précipité, des conditions expérimentales réalisées, on peut, à condition de fixer convenablement celles-ci, limiter les écarts qui éloignent la précipitation de l'équation théorique.

On a vu qu'aux concentrations de 1 cm³ de pyridine et de 25 cm³ de solution décimormale de sulfocyanate d'ammonium pour 100 cm³ de mélange total, le taux de la précipitation reste indépendant de la concentration en cuivre tant que celle-ci ne dépasse pas 0 g. 055. Il se maintient à 98 p. 100 de la quantité de métal mise en expérience. En outre, les quantités de sulfocyanate et de cuivre insolubilisées sont proportionnelles, de sorte que, dans les conditions précitées, des doses de cuivre n'excédant pas 0 g. 055 peuvent être exactement dosées. Il suffit de multiplier par une facteur constant les volumes de liqueur titrée de sulfocyanate alcalin qui leur correspondent.

I. — Dosage argentimétrique.

Les premières expériences que j'ai effectuées en vue d'étudier la précipitation du cuivre, et dans lesquelles le sulfocyanate en excès était déterminé au moyen de la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, avaient conduit à des poids de cuivre inférieurs aux doses introduites, lorsqu'on multipliait par le facteur théorique les volumes équivalents de solution titrée.

Les déficits tiennent, on l'a vu, à deux causes :

1° Une petite fraction de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine échappe à la précipitation en raison de sa solubilité et de l'influence qu'exerce l'alcalinité libérée par la pyridine;

2° La transformation du cuivre en complexe n'est pas complète.

L'erreur qu'entraînent la solubilité du complexe et l'action de la pyridine est indépendante de la dose de cuivre en expérience si l'on opère toujours à la même dilution et avec un même excès de pyridine. Elle peut, par conséquent, être corrigée par l'introduction d'un terme additif dans le calcul.

On peut également éliminer celle qui tient à ce qu'une fraction du cuivre à doser échappe à la réaction, puisque les conditions expérimentales réalisées assurent sensiblement, ainsi que le prouvent les nombres obtenus, la constance de cette fraction.

Le dosage du cuivre peut donc être effectué à l'aide de la technique déjà adoptée page 27 (32).

MODE OPÉRATOIRE.

Le poids de cuivre à doser, qui ne doit pas dépasser 0 g. 053, est mélangé dans un ballon jaugé de 110 cm³ avec 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate d'ammonium. On complète avec de l'eau distillée, on agite et on filtre.

100 cm³ de liquide filtré sont additionnés successivement de 5 cm³ d'acide azotique concentré, de 25 cm³ de solution décimale d'azotate d'argent et de 1 cm³ d'une solution saturée d'alun de fer. On détermine le volume N en centimètres cubes de solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium, qui mesure l'excès d'azotate d'argent.

Un essai témoin, sans cuivre, est effectué dans des conditions identiques : on étend à 110 cm³ avec de l'eau distillée 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate d'ammonium. Après, avoir additionné 100 cm³ de ce mélange de 5 cm³ d'acide azotique, de 25 cm³ de solution décimale d'azotate d'argent et de 1 cm³ de solution d'alun de fer, on a en solution un excès d'azotate d'argent qu'on mesure en déterminant le volume n cm³ de solution N/20 de sulfocyanate d'ammonium qui lui correspond.

Le poids x de cuivre précipité est alors :

$$x = (N - n) \times 0 \text{ g. } 0017482.$$

(32) J. GOLSE, *Bull. Soc. chim., loc. cit.*

Mais ce résultat doit être corrigé pour atteindre le poids a de cuivre en expérience.

On a vu que l'erreur due à la solubilité du précipité et à l'influence de la pyridine correspond à 0 cm³ 15 de solution N/20 de sulfocyanate. Il suffit donc pour l'annuler d'ajouter 0,15 à la différence ($N - n$).

Le volume ainsi corrigé est alors sensiblement proportionnel à la dose de cuivre cherchée. En le multipliant par le facteur théorique, on obtiendrait encore un résultat trop faible, puisque la réaction ne porte que sur 98 p. 100 du cuivre à doser. Il faut donc majorer ce résultat de 2 p. 100, ou, ce qui revient au même, augmenter de 2 p. 100 de sa valeur le facteur théorique 0,0017482, et multiplier par le facteur ainsi corrigé, soit 0,001784, le volume ($N - n + 0,15$).

Les nombres obtenus concordent alors avec les poids de cuivre en expérience, tant que ceux-ci ne dépassent pas 0 g. 055.

Ainsi les données expérimentales contenues dans le tableau de la page 30 conduisent aux résultats suivants :

POIDS DE CUIVRE EN EXPÉRIENCE (en gr.)	VOLUME de SCNNH ₄ N/20 EMPLOYÉ (en cm ³)	($N - n + 0,015$) (en cm ³)	POIDS DE CUIVRE CALCULÉ (en g.)
0 (témoin)	$n = 4,8$		
0,005	$N = 7,5$	2,85	0,00508
0,010	10,35	5,7	0,01016
0,015	13,15	8,5	0,01516
0,020	15,9	11,25	0,02007
0,025	18,7	14,05	0,02507
0,030	21,45	16,8	0,02997
0,035	24,3	19,65	0,03506
0,040	27,1	22,45	0,04005
0,045	29,95	25,3	0,04514
, 050	32,7	28,05	0,05004
0,055	35,45	30,8	0,05495
0,060	38,15	33,5	0,05976
0,065	40,85	36,2	0,06458
0,070	43,5	38,85	0,06931
0,075	46,0	41,35	0,07377
0,080	47,85	43,2	0,07707

Cette méthode permet donc d'effectuer très rapidement le dosage du cuivre, dissous à l'état de sels de cuivre-II, à l'exception toutefois du chlorure et du bromure.

Elle exige bien entendu le maintien des conditions expérimentales qui ont été fixées : En introduisant la pyridine et le sulfocyanate alcalin à des concentrations différentes, on modifierait la solubilité du précipité et on déplacerait nécessairement l'équilibre qui s'établit entre le complexe et ses constituants.

II. — Dosage oxydimétrique.

En utilisant pour oxyder le sulfocyanate alcalin laissé en excès par le cuivre une solution alcaline d'hypobromite de sodium, puis en déterminant par iodométrie la quantité de ce réactif qui lui est équivalente, on ramène le dosage du cuivre à un titrage iodométrique, dont la sensibilité résulte du rapport élevé qui existe entre le poids de cuivre en expérience et la quantité d'iode qui lui correspond.

En effet, d'après l'équation fondamentale sur laquelle repose le dosage de l'acide sulfocyanique, une molécule de celui-ci réduit 4 molécules d'hypobromite, susceptibles elles-mêmes de libérer 8 atomes d'iode à partir d'un iodure alcalin. Comme la formation du sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine nécessite deux molécules de sulfocyanate alcalin pour un atome de cuivre, on fait donc correspondre 16 atomes d'iode à un atome de métal.

La solution décimale de thiosulfate de sodium employée pour mesurer l'iode libéré est ainsi amenée à se comporter comme une solution N/160 par rapport au cuivre : 16 cm³ de cette solution correspondent alors à 0 g. 006357 de cuivre et 1 cm³ à 0 g. 0003973.

C'est ce facteur théorique qui serait applicable si la précipitation était conforme à l'équation théorique. Comme elle n'est qu'approchée, on devra modifier ce facteur en tenant compte de la fraction de métal qui échappe à la réaction et n'entraîne pas, par conséquent, la précipitation d'une quantité équivalente de sulfocyanate alcalin.

Pour déterminer les conditions pratiques d'application de la méthode, j'ai introduit le cuivre, la pyridine et le sulfocyanate à des concentrations voisines de celles qui avaient été choisies dans

la méthode précédente, et pour lesquelles les résultats expérimentaux ne s'écartent que faiblement des nombres théoriques.

La précipitation de quantités variables de cuivre est effectuée dans des balions jaugés de 100 cm³, avec 1 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate alcalin.

Ici, pour ne pas avoir à faire intervenir en quantités trop élevées la solution d'hypobromite et la liqueur titrée de thiosulfate, j'ai remplacé le sulfocyanate d'ammonium par celui de potassium. Le premier, en effet, aurait l'inconvénient de réduire, en plus de la quantité d'hypobromite qui est nécessaire pour oxyder son groupement sulfocyanique, une quantité supplémentaire, correspondant à sa teneur en ammoniacque.

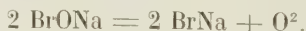
Influence de la pyridine et des traces de cuivre présentes dans le liquide. — Pour le dosage du sulfocyanate resté en solution, on est obligé de tenir compte de l'excès de pyridine et de la petite quantité de cuivre qui a échappé à la précipitation.

1° Si l'on oxyde le sulfocyanate en excès par l'hypobromite de sodium dans un liquide contenant de la pyridine, le dosage iodométrique de l'hypobromite non réduit par le sulfocyanate se fait très mal : Lorsqu'on ajoute au mélange une solution d'iode alcalin et de l'acide chlorhydrique en excès, l'iode libéré insolubilise immédiatement la pyridine; il se produit un trouble se résolvant en gouttelettes huileuses très fortement colorées, qui se rassemblent au fond du liquide et dans lesquelles l'iode est en grande partie entraîné.

Il est ainsi protégé contre l'action de la solution titrée de thiosulfate de sodium, à tel point qu'on ne parvient à le faire disparaître entièrement qu'avec un excès de cette solution, et en soumettant le mélange à une agitation prolongée.

Il est donc indispensable, avant d'introduire l'hypobromite nécessaire à l'oxydation du sulfocyanate, d'éliminer la pyridine contenue dans le liquide destiné au titrage.

2° La petite quantité de cuivre restée dissoute dans ce liquide s'oppose à l'oxydation régulière du sulfocyanate et apporte une perturbation à son dosage. Les sels de cuivre, même à de très faibles concentrations, catalysent la décomposition de l'hypobromite qui se détruit avec perte d'oxygène, suivant l'équation :



A la réduction de l'hypobromite par le sulfocyanate qu'on se propose de déterminer s'ajoute donc la destruction d'une quantité supplémentaire de réactif. Il en résulte une erreur en excès dans la mesure du sulfocyanate, et, par suite, un chiffre trop faible pour le dosage du cuivre précipité.

L'influence des traces de cuivre restées en solution s'exerce à un degré variable suivant les conditions de l'expérience; elle est favorisée par une élévation de température; en outre, elle dépend de la dilution. Si l'on augmente celle-ci, ce qui revient à élever la concentration du catalyseur et celle de l'hypobromite, la décomposition de ce dernier se trouve notablement accélérée.

Comme la quantité de cuivre qui échappe à la précipitation est sensiblement proportionnelle à la dose de cuivre en expérience, on voit que la vitesse d'altération de l'hypobromite augmente avec cette dose. Par suite, même en opérant avec une quantité fixe d'hypobromite, à une température et à une dilution également fixes, l'erreur due au cuivre atteint des valeurs variables, suivant la quantité de métal soumise au dosage.

FLEURY a observé que l'iode à l'état d'iodure entrave la catalyse exercée par le cuivre sur la destruction de l'hypobromite de sodium (33). D'après ses expériences, la présence d'iodure de potassium, à la concentration de 1 p. 1000, dans une solution d'hypobromite de sodium, correspondant à 8 cm³ 5 de brome p. 200 cm³ environ, annule l'action du cuivre, à la concentration de 1/100.000, pendant un contact de vingt-quatre heures, même à la température de 36-37 degrés.

En additionnant d'iodure de potassium la solution d'hypobromite de sodium, on peut donc rendre négligeable l'action du cuivre sur le dosage.

Je m'en suis assuré, aux dilutions réalisées, en procédant à quelques expériences dans lesquelles j'ai fait intervenir le cuivre à des concentrations voisines de celles qui doivent, en pratique, se trouver réalisées lorsqu'on détermine l'excès de réactif oxydant, après oxydation du sulfocyanate. Les concentrations en hypobro-

(33) P. FLEURY, *C. R. Acad. des sc.*, t. 171, p. 957, 1920.

mite doivent également correspondre aux quantités de ce réactif qui restent en excès, dans les conditions du dosage. Enfin, pour que l'influence de la température n'intervienne pas, il est nécessaire d'opérer à température constante.

Le calcul des quantités de cuivre et d'hypobromite à mettre en expérience a été effectué de la manière suivante :

Lorsque le cuivre a été précipité, comme il a été indiqué précédemment, à la dilution de 100 cm³, par 25 cm³ de solution décimale de sulfocyanate de potassium, en présence de pyridine, la mesure de la quantité de sulfocyanate en excès peut être faite sur 20 cm³ de filtrat. Il suffit, pour oxyder complètement le sulfocyanate, de 20 cm³ de la solution d'hypobromite :

Brome	1 cm ³
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité = 1,32 — 1,36)	10 cm ³
Eau distillée.....q. s. p.	100 cm ³

Supposons un essai portant sur 0 g. 010 de cuivre. Il reste après précipitation 2 p. 100 de cette quantité dans les 100 cm³ de solution; comme on prélève 20 cm³ de celle-ci, ces 20 cm³ renferment 0 mg. 04 de cuivre. Si l'on tient compte de la quantité d'hypobromite réduite par le sulfocyanate qui se trouve en excès dans le volume de liquide prélevé, il est facile de calculer celle qui n'a pas été réduite après qu'on a fait réagir 20 cm³ de la solution d'hypobromite sur ce liquide. Elle correspond à environ 11 cm³ de réactif. On a donc en présence 0 mg. 04 de cuivre et 11 cm³ de solution d'hypobromite. Pour un essai comportant 0 g. 050 de cuivre, on aurait dans les mêmes conditions 0 mg. 2 de cuivre et 16 cm³ de solution; en partant de 0 g. 075, on aurait 0 mg. 3 de cuivre et 19 cm³ 3 de solution.

Voici ce que l'on obtient, pour le titrage de l'hypobromite, lorsqu'on dilue à 50 cm³ avec de l'eau distillée exempte de cuivre des quantités de réactif et des doses de cuivre de l'ordre des précédentes, le titrage étant effectué, après addition, au bout de quinze minutes, de 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 et de 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5, et à l'aide de la solution décimale de thiosulfate de sodium. Les expériences ont été faites comparativement : 1° avec la solution d'hypobromite

non additionnée d'iode; 2° avec la même solution, additionnée de 0 g. 20 d'iode de potassium p. 100 cm³.

CUIVRE	EAU DISTILLÉE	SOLUT. de BrONa	1° Avec solution de BrONa sans IK		2° Avec solution de BrONa additionnée de 0 g. 20 de IK pour 100 cm ³	
			S ² O ³ Na ² N/10 employé (en cm ³)	S ² O ³ Na ² N/10 p. 20 cm ³ de BrONa (en cm ³)	S ² O ³ Na ² N/10 employé (en cm ³)	S ² O ³ Na ² N/10 p. 20 cm ³ de BrONa (en cm ³)
			(en mg.)	(en cm ³)	(en cm ³)	(en cm ³)
<i>Température : 17°.</i>						
0	30	20	75,63	75,65	75,45	75,45
0,04	40	10	37,75	75,5	37,7	75,4
0,2	35	15	56,6	75,47	56,6	75,47
0,3	30	20	75,2	75,25	75,4	75,4
<i>Température : 32°.</i>						
0	30	20	75,1	75,1	75,4	75,4
0,04	40	10	37,45	74,9	37,75	75,5
0,2	35	15	55,75	74,35	56,55	75,4
0,3	30	20	73,6	73,6	75,3	75,3

Aux dilutions envisagées et avec une solution d'hypobromite à 1 cm³ de brome p. 100 cm³, additionnée de 0 g. 20 p. 100 d'iode de potassium, l'erreur qui peut résulter de l'action catalytique du cuivre resté en solution sur l'hypobromite se trouve donc pratiquement annulée.

La formule du réactif oxydant à adopter pour les dosages est ainsi la suivante :

Brome	5 cm ³
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité = 1,32 — 1,36).....	50 cm ³
Eau distillée.....q. s. p.	500 cm ³

Faire dissoudre :

Iode de potassium.....	1 g.
------------------------	------

MODE OPÉRATEUR.

Dans des ballons jaugés de 100 cm³, on mesure des volumes de solution de sulfate de cuivre cristallisé correspondant à des poids x de métal; on y ajoute 1 cm³ de pyridine, 25 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 10 grammes par litre (solution sensiblement N/10), et on complète au volume du ballon avec de l'eau distillée. On agite ensuite et on filtre, en repassant les premières portions filtrées jusqu'à ce que le liquide recueilli soit tout à fait limpide.

On mesure, d'autre part, dans un autre ballon de 100 cm³, 25 cm³ de la même solution de sulfocyanate et on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée.

Chacun des liquides filtrés, séparé du précipité de sulfocyanate complexé, est ensuite traité de la manière suivante :

On en prélève 20 cm³, qu'on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer, préalablement tarée à 1 décigramme près; on y ajoute 0 cm³ 5 de lessive d'hydroxyde de sodium, et, pour éliminer la pyridine, on fait passer un courant de vapeur d'eau. L'entraînement est largement assuré quand on a vaporisé dans chaque fiole 100 cm³ d'eau environ. Il est important que le dispositif destiné à cette opération ne comporte ni bouchon ni tube de caoutchouc, qui pourraient donner lieu à la production d'un peu d'hydrogène sulfuré, qui fausserait le dosage en réduisant de l'hypobromite. Pendant la durée du passage de la vapeur, les fioles contenant le sulfocyanate doivent être chauffées à l'aide de brûleurs réglés de telle sorte que le volume de liquide qu'elles renferment se maintienne à 20 cm³ environ pendant la durée du traitement. On laisse ensuite refroidir, puis on ajoute de l'eau distillée en quantité suffisante pour que le poids de liquide soit porté à 30 grammes.

L'essai témoin, avec 20 cm³ de la dilution de sulfocyanate est lui-même amené à la même dilution par addition de 10 cm³ d'eau distillée.

Les liquides ainsi préparés sont additionnés de 20 cm³ de la solution d'hypobromite. On mélange et on laisse réagir pendant quinze minutes, au bout desquelles on verse successivement 10 cm³ d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium, puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

L'iode libéré est ensuite mesuré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, en présence de 1 cm³ d'empois d'amidon.

Si l'on a employé N cm³ de cette solution pour le titrage d'un essai comportant un poids x de cuivre et n cm³ pour celui de l'essai témoin, le poids de cuivre auquel correspondent les 20 cm³ de filtrat sur lesquels porte le titrage est égal à :

$$(N - n) \times 0 \text{ g. } 00039731,$$

et celui qui correspond au poids x de cuivre en expérience,

$$5 \times (N - n) \times 0 \text{ g. } 00039731,$$

soit :

$$(N - n) \times 0 \text{ g. } 001987.$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

POIDS DE CUIVRE en expérience (en g.)	VOLUME de S ² O ₃ Na ² N/10 employé (en cm ³)	(N - n) (en cm ³)	POIDS DE CUIVRE précipité (en g.)
0 (témoin)	$n = 37,85$		
0,005	$N = 40,1$	2,25	0,00447
0,010	42,55	4,75	0,00944
0,015	45,05	7,25	0,01441
0,020	47,55	9,7	0,01927
0,025	50,05	12,2	0,02424
0,030	52,5	14,6	0,02901
0,035	54,9	17,05	0,03388
0,040	57,3	19,5	0,03875
0,045	59,85	22,05	0,04381
0,050	62,25	24,45	0,04858
0,055	64,75	26,95	0,05355
0,060	67,15	29,35	0,05832
0,065	69,5	31,7	0,06299
0,070	71,85	34,05	0,06756

Tous ces chiffres, inférieurs aux doses de cuivre en expérience, donnent lieu à des constatations analogues à celles qui résultent des dosages argentimétriques :

Jusqu'à un poids de cuivre compris entre 0 g. 055 et 0 g. 060, la différence entre les volumes N mesurés dans deux essais consécutifs, différence qui correspond par conséquent à 0 g. 005 de cuivre, garde à peu près la même valeur; celle-ci reste en moyenne égale à 2 cm³ 468, inférieure de 2 p. 100 environ au volume théorique, 2 cm³ 517.

Entre les volumes de solution de thiosulfate employés dans le premier essai avec 0 g. 005 de cuivre et l'essai témoin sans cuivre, la différence (N — n), dont la valeur devrait être elle aussi égale à 2 cm³ 468, n'est que de 2 cm³ 25, d'où un écart de 0 cm³ 2; cet écart mesure la fraction de cuivre restée dissoute sous forme de complexe sulfocyanique, ainsi que l'erreur due à l'action sur ce complexe de l'hydroxyde alcalin déplacé par la pyridine, à partir du sulfocyanate de potassium.

D'après les observations qui résultent de cette série de déterminations, la quantité de cuivre en expérience peut donc être calculée à partir de la différence (N — n) relative à chaque essai, à condition de faire intervenir deux corrections :

La première consiste à ajouter 0,2 aux différences (N — n), pour tenir compte de l'erreur due à la solubilité du complexe et à l'action de la pyridine; la seconde, à augmenter de 2 p. 100 les résultats obtenus en multipliant par le facteur théorique les différences ainsi corrigées. En pratique, il suffit de remplacer ce facteur par le facteur corrigé :

$$0,00039734 \times 1,02 = 0,00040526.$$

Le poids de cuivre contenu dans les 20 cm³ de filtrat soumis au dosage est alors :

$$(N - n + 0,2) \times 0 \text{ g. } 00040526,$$

et celui qui se trouvait dans la prise d'essai :

$$x = 5 (N - n + 0,2) \times 0 \text{ g. } 00040526,$$

soit :

$$x = (N - n + 0,2) \times 0 \text{ g. } 002026.$$

Le calcul effectué à partir des volumes N contenus dans le tableau précédent donne alors les résultats suivants :

POIDS DE CUIVRE EN EXPÉRIENCE (en g.)	VOLUME de $S^2O^2Na^2N/10$ EMPLOYÉ (en cm^3)	($N - n + 0,2$) (en cm^3)	POIDS DE CUIVRE dosé (en g.)
0 (témoin)	$n = 37,85$		
0,005	$N = 40,1$	2,45	0,00496
0,010	42,55	4,95	0,01003
0,015	45,05	7,45	0,01509
0,020	47,55	9,9	0,02006
0,025	50,05	12,4	0,02512
0,030	52,5	14,8	0,02998
0,035	54,9	17,25	0,03495
0,040	57,3	19,7	0,03991
0,045	59,85	22,25	0,04508
0,050	62,25	24,65	0,04994
0,055	64,75	27,15	0,05505
0,060	67,15	29,55	0,05987
0,065	69,5	31,9	0,06463
0,070	71,85	34,25	0,06939

On voit que les résultats calculés concordent avec les poids de cuivre en expérience.

La méthode permet donc de doser avec exactitude des quantités de métal de l'ordre du milligramme. En effet, la technique suivie dans les expériences précédentes conduit à effectuer le titrage sur un volume de liquide qui correspond à un écart de 0 mg. 001 entre les quantités de cuivre relatives à deux essais consécutifs; le rapport entre le volume de solution décimale de thiosulfate de sodium, soit sensiblement 2 cm^3 45, et la dose de cuivre qu'il mesure est assez élevé pour que l'approximation du dosage soit suffisante.

Il convient, lorsqu'on ne dispose que de prises d'essai contenant le cuivre en quantité ne dépassant pas l'ordre du milligramme, d'abaisser les volumes de réactifs et celui de leur mélange avec le cuivre, afin de pouvoir faire porter le dosage sur une fraction aussi rapprochée que possible de l'unité. Bien entendu, la pyridine et le

sulfocyanate doivent être maintenus aux concentrations qui assurent une précipitation voisine du rendement théorique et pour lesquelles les corrections précédentes ont été établies, c'est-à-dire une concentration N/40 pour le sulfocyanate, de 1 p. 100 pour la pyridine.

Ainsi, avec des poids de cuivre compris entre 1 et 10 milligrammes, on procédera comme il suit :

On ajoute 0 cm³ 25 de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 10 grammes par litre, à la prise d'essai préalablement dissoute dans de l'eau distillée en quantité suffisante pour que le volume du mélange total soit égal à 20 cm³. Après agitation, le liquide clair est séparé par filtration sur un petit filtre sans pli ou par centrifugation. On peut disposer ainsi d'une quantité de liquide atteignant les 9/10 du volume du mélange et correspondant à une fraction égale du poids de cuivre à doser.

Le dosage s'effectue de la même manière que précédemment. Il suffit pour le calcul du résultat, de tenir compte de la fraction prélevée.

III. — Application au microdosage du cuivre (34).

La méthode qui vient d'être décrite est inapplicable quand les doses de cuivre à déterminer sont de l'ordre du dixième de milligramme. Ceci résulte de considérations d'ordre pratique qui sont les suivantes :

1° Au-dessous du milligramme, le cuivre ne peut plus être dosé avec une précision suffisante au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium; il est indispensable de se servir de solutions moins concentrées.

Or, il importe de ne pas avoir à titrer un trop grand excès de sulfocyanate, qui entraînerait la mise en œuvre d'une quantité d'hypobromite dont la mesure exigerait un volume de liqueur titrée incompatible avec la commodité du dosage.

2° Il est cependant nécessaire de ne pas s'écarter des concentrations précédemment fixées pour les réactifs précipitants et de

(34) J. GOLSE, *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 247, 1931.

s'en tenir, en particulier pour le sulfocyanate, à la concentration de 25 cm³ de solution décimale pour 100 cm³ de liquide total (concentration N/40).

Ces deux conditions entraînent, comme on le voit, l'obligation de limiter à un très petit volume le mélange des réactifs et de la solution du sel de cuivre. La filtration à laquelle on devrait recourir pour séparer le liquide destiné au titrage occasionnerait la perte d'une partie de ce liquide, et, par suite, de la quantité de cuivre correspondante.

3° Comme la précipitation du cuivre par le sulfocyanate et la pyridine n'est pas complète, on risque, en ne séparant que le précipité, lorsque la dose de cuivre en expérience est très peu élevée, de laisser en solution une fraction importante de complexe pouvant atteindre et même dépasser la fraction insolubilisée.

Le dosage de très petites quantités de cuivre impose donc, pour la séparation du complexe sulfocyanique, des conditions différentes de celles qui convenaient dans le cas de doses plus élevées.

Pour effectuer cette séparation, on peut tirer parti de la grande solubilité du complexe dans le chloroforme en présence de pyridine. Par simple agitation, on fait passer le précipité en solution chloroformique; mais il faut pour cela que la pyridine se trouve en assez grand excès. Si elle n'a été introduite dans le mélange qu'à la concentration de 1 p. 100, le précipité reste en grande partie insoluble.

Le choix du procédé d'extraction chloroformique pour séparer le sulfocyanate complexe nécessite donc une modification des conditions de précipitation habituelles.

J'ai procédé à différents essais sur des quantités de cuivre variant de 0 mg. 4 à 5 milligrammes.

Dans une première série, les conditions expérimentales réalisées dans les méthodes précédentes ont été reproduites : Concentration N/40 en sulfocyanate et de 1 p. 100 en pyridine. Il a suffi pour cela de faire intervenir 0 cm³ 1 de cette base avec 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre (solution sensiblement N/20), et de fixer à 10 cm³ le volume du mélange :

Le cuivre est introduit dans une ampoule à décantation sous

forme de solution de sulfate de cuivre cristallisé à 3 g. 928 par litre et renfermant 1 milligramme de métal par centimètre cube. On ajoute 0 cm³ 4 de pyridine, puis de l'eau distillée en quantité suffisante pour compléter à 5 cm³; enfin, on verse les 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium.

En raison de la petitesse des doses de cuivre à déterminer, l'eau distillée utilisée dans tous ces essais, de même que celle qui sert à la préparation des solutions, doit nécessairement être exempte de cuivre. Je me suis servi d'eau redistillée dans un appareil en Pyrex.

Le mélange est épuisé une première fois avec 20 cm³ de chloroforme, puis deux fois encore avec 10 cm³ du même solvant.

On constate que la solubilité dans le chloroforme n'est complète que pour les doses de cuivre les plus faibles. Il reste généralement une fraction insoluble d'autant plus importante que la quantité de cuivre traitée est plus élevée.

Il n'y a pas d'autre moyen pour accroître la solubilité du complexe dans le chloroforme que de faire intervenir la pyridine en plus grand excès. L'augmentation progressive de la concentration en pyridine amène la disparition du résidu insoluble en milieu chloroformique.

Avec 5 milligrammes de cuivre et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium, et en présence de 1 cm³ de pyridine, on n'observe plus aucune trace de ce résidu, et si l'on pratique, comme il a été dit, l'extraction chloroformique du complexe, celui-ci est pratiquement enlevé en totalité après deux traitements successifs à l'aide du dissolvant. Le liquide, agité une troisième fois avec 10 cm³ de chloroforme, ne lui cède plus, en effet, de coloration.

L'augmentation de la teneur du mélange en pyridine, qui a pour effet d'élever la solubilité du complexe, aussi bien dans l'eau que dans le chloroforme, ne pourrait pas être envisagée si l'on comptait sur sa précipitation pour le séparer du mélange. Mais elle est sans inconvénient lorsqu'on pratique l'extraction chloroformique.

Toutefois, la formation du sulfocyanate complexe est légèrement entravée par la petite quantité d'hydroxyde alcalin déplacé par la pyridine à partir du sulfocyanate alcalin. Comme, en élevant la concentration en pyridine, on augmente forcément le taux d'alcali libéré, il faut s'attendre à ce que la proportion de cuivre transformé en sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine soit abaissée.

L'emploi du chloroforme nécessite une autre modification importante :

Lorsque le liquide aqueux est traité en vue de l'extraction du complexe, il se sature de chloroforme et se charge en même temps d'une partie de l'alcool, toujours contenu en plus ou moins grande quantité dans ce dissolvant. Il y a donc à éliminer, non seulement l'excès de pyridine, mais aussi le chloroforme et surtout l'alcool, qui réduirait l'hypobromite, lors du dosage du sulfocyanate non précipité par le cuivre.

Dans la méthode précédemment décrite, j'avais eu recours, pour chasser la pyridine, à un entraînement par la vapeur d'eau en milieu alcalin; mais on ne peut songer à appliquer ce procédé dans le cas actuel. D'abord, le départ de tout l'alcool dissous dans le liquide ne peut être assuré que si l'on vaporise un volume d'eau relativement considérable. De plus, l'introduction d'hydroxyde de sodium, même en petite quantité, qui favorise l'entraînement de la pyridine, est à proscrire en présence de chloroforme, car la décomposition de celui-ci en milieu alcalin, à chaud, rendrait le milieu réducteur et donnerait lieu à une destruction de sulfocyanate.

Une simple évaporation à siccité, au bain-marie, sans addition alcaline préalable, permet d'éliminer à la fois la pyridine, le chloroforme et l'alcool. Le sulfocyanate ne subit au cours de ce traitement aucune altération.

Les expériences suivantes montrent nettement, en effet, que le chauffage au bain-marie, jusqu'à évaporation à sec, est sans influence sur les solutions de sulfocyanate de potassium, soit pur (exp. II), soit additionné de pyridine et de chloroforme (exp. VII).

L'évaporation d'une solution de sulfocyanate seulement additionnée d'hydroxyde de sodium ne donne également lieu à aucune modification (exp. III et IV). Il en est de même si la solution renferme en plus de la pyridine (exp. V). Il faut qu'à la présence d'alcali fixe s'ajoute celle de chloroforme pour que le sulfocyanate soit partiellement décomposé (exp. VI).

Toutes ces expériences ont porté sur 40 cm³ d'une dilution préparée en mesurant 25 cm³ de solution N/10 de sulfocyanate de

potassium dans un ballon jaugé de 100 cm³, et en complétant ce volume avec de l'eau distillée.

Dans la première, le sulfocyanate a été oxydé immédiatement avec 10 cm³ d'une solution d'hypobromite de sodium à 1 cm³ de brome pour 100 cm³. Au bout de quinze minutes, le titrage de l'excès de réactif a été effectué à l'aide d'une solution décinormale de thiosulfate de sodium.

Dans les suivantes, le même traitement a été appliqué sur le résidu d'évaporation, préalablement dissous dans 10 cm³ d'eau distillée.

Les quantités d'hypobromite qui subsistent après que 10 cm³ du réactif ont servi à oxyder le sulfocyanate ne peuvent être identiques et mesurées par le même volume de solution de thiosulfate que si les essais effectués comportent la même quantité de sulfocyanate. C'est ce qui a lieu, sauf pour l'expérience VI, qui accuse une perte en sulfocyanate mesurée par 0 cm³ 9 de liqueur titrée.

Si l'on tient compte que la solution décinormale de thiosulfate de sodium se comporte comme une solution N/80 par rapport à l'acide sulfocyanique et comme N/160 par rapport au cuivre, on voit que cette destruction entraînerait, dans un dosage de cuivre, une erreur en excès correspondant à :

$$\frac{63,57 \times 0,9}{160} = 3 \text{ mg. } 58 \text{ de métal.}$$

	TITRAGES EFFECTUÉS SUR 10 cm ³ de SCNK N/10	VOLUMES de S ² O ³ Na ² N/10 EMPLOYÉS (en cm ³)
I		18,3
II	après évaporation.....	18,3
	<i>après évaporation en présence de :</i>	
III	I goutte de lessive de HONa.....	18,3
IV	V gouttes de lessive de HONa.....	18,35
V	I goutte de HONa + 1 cm ³ de pyridine...	18,35
VI	I goutte de HONa + 0 cm ³ 25 de chloro- forme.....	19,2
VII	0 cm ³ 5 de chloroforme + 1 cm ³ de pyridine.....	18,3

Ces expériences m'ont conduit à effectuer les opérations suivantes en vue de la séparation et du dosage du sulfocyanate alcalin non transformé par le cuivre en sulfocyanate complexe :

1° Dans une ampoule à décantation, on introduit le cuivre à la dilution de 10 cm³, avec 1 cm³ de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre. Le mélange est épuisé une première fois avec 20 cm³ de chloroforme, puis à deux reprises successives avec 10 cm³ du même dissolvant.

2° Le mélange ainsi débarrassé de sulfocyanate complexe est versé dans une capsule en verre de 100 cm³. On lave trois fois l'ampoule à décantation avec 5 cm³ d'eau distillée, et on recueille chaque fois l'eau de lavage dans la capsule. On porte celle-ci au bain-marie bouillant et on évapore à siccité.

Le résidu d'évaporation, constitué par le sulfocyanate alcalin, est, une fois refroidi, dissous dans 5 cm³ d'eau distillée, puis mélangé avec de l'hypobromite de sodium en quantité suffisante pour que soit totale l'oxydation de l'acide sulfocyanique.

Avec 5 cm³ de solution N/20 de sulfocyanate de potassium, il suffit de 10 cm³ d'une solution alcaline d'hypobromite de sodium à 1 cm³ de brome pour 100 cm³, ou, mieux, afin de réduire les erreurs de mesure, de 20 cm³ d'une solution deux fois moins concentrée.

Pour prévenir la réduction d'une petite quantité de l'hypobromite en bromure, sous l'influence catalytique des traces de cuivre qui auraient pu rester en solution, il y a intérêt à utiliser un réactif ioduré, contenant de l'iodure de potassium dans la même proportion que la solution déjà utilisée dans la méthode précédente; la formule du réactif est la suivante :

Brome	5 cm ³
Lessive d'hydroxyde de sodium (de densité 1,32 — 1,36).....	50 cm ³
Iodure de potassium.....	1 g.
Eau distillée.....	q. s. p. 1 litre

On en mesure 20 cm³ pour chaque essai.

Après avoir mélangé cette solution avec celle du sulfocyanate à doser dans 5 cm³ d'eau, on verse dans la capsule, au bout de quinze minutes de contact, 10 cm³ de solution d'iodure de potas-

sium au 1/5, puis, après agitation, 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5. On fait passer le mélange dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cm³, ainsi que les eaux de lavage de la capsule. Il ne reste plus qu'à faire disparaître l'iode libéré par l'hypobromite au moyen d'une quantité équivalente de solution de thiosulfate de sodium.

La sensibilité du dosage dépend nécessairement du titre de la solution de thiosulfate, et il y a intérêt à faire correspondre aux quantités de cuivre mises en œuvre des volumes aussi élevés que possible de liqueur titrée. Avec la solution décimormale de thiosulfate, le volume qui mesure 0 mg. 1 de cuivre n'est que de 0 cm³ 25. Mais on peut, sans que la netteté du virage laisse à désirer, se servir d'une solution N/50 de thiosulfate, qui est alors N/800 par rapport au cuivre, et dont 1 cm³ 25 mesure 0 mg. 1 de métal.

Toutefois, le titrage de l'iode dans les milieux expérimentés, si on l'effectuait avec cette seule solution, en exigerait un volume considérable. Mais, comme c'est au moment où l'on approche de la disparition de la teinte due à la présence de l'iode libre qu'il importe d'abaisser l'ordre d'approximation de la lecture, on peut très bien n'introduire le thiosulfate en solution N/50 qu'en fin d'opération.

On verse d'abord, en agitant, 25 cm³ de solution N/20 de thiosulfate, exactement mesurés avec une pipette à deux traits, puis on termine avec une solution N/50, qui est versée, à une goutte près, à l'aide d'une burette graduée.

Si N est le nombre de centimètres cubes de cette solution qu'il a fallu employer dans un essai comportant une dose x de cuivre et n celui qui correspond à l'essai témoin, la différence ($N - n$) est proportionnelle à l'excès de sulfocyanate laissé par la dose x de cuivre.

Comme 1 cm³ de solution N/50 de thiosulfate équivaut à 0 mg. 07946 de cuivre, la quantité de métal passée sous forme de sulfocyanate complexe doit être égale; si la réaction s'est effectuée selon l'équation théorique, à :

$$x = (N - n) \times 0 \text{ mg. } 07946.$$

L'application de cette technique a donné les résultats suivants :

POIDS x DE CUIVRE en expérience (en g.)	VOLUMES de $S^2O^2Na^2$ N/50 employés (en cm^3)	($N - n$) (en cm^3)	$\frac{N - n}{x}$
0 (témoin)	$n = 33,25$		
0,5	$N = 39,4$	6,15	12,3
1	45,4	12,15	12,15
2	57,8	24,55	12,28
3	70,1	36,65	12,28
5	94,5	64,25	12,25

NOTA — Dans ces essais, les doses de cuivre ont été mesurées en volumes à partir d'une solution à 1 mg. de cuivre par cm^3 . La dilution, dans l'essai à 5 mg., est par suite un peu plus élevée que dans les précédents : le volume du mélange (cuivre + pyridine + sulfocyanate) est de 14 cm^3 au lieu de 10 cm^3 .

Ces résultats diffèrent peu de ceux qu'avait fourni la première méthode à l'hypobromite.

Ainsi, dans le second essai, relatif à 1 milligramme de cuivre, cette dose est mesurée par 12 cm^3 15 de solution N/50 de thiosulfate de sodium, ce qui équivaut à 2 cm^3 43 de solution N/10. Or, lorsqu'un titrage avait été effectué sur 20 cm^3 de filtrat obtenu avec 100 cm^3 d'un mélange total comportant 5 milligrammes de cuivre, le métal correspondant au liquide prélevé avait été mesuré par 2 cm^3 25 de solution N/10 de thiosulfate. A ce volume, on doit ajouter 0 cm^3 2 pour tenir compte du cuivre resté dissous sous forme de complexe, ce qui fait 2 cm^3 45, nombre sensiblement égal à 2 cm^3 43.

Les essais relatifs à 2, 3 et 5 milligrammes de cuivre sont aussi en accord avec ceux que j'avais obtenus en opérant sur 20 cm^3 des filtrats correspondant à 10, 15 et 25 milligrammes de cuivre pour 100 cm^3 de mélange.

En effet, on trouve :

$$4 \text{ cm}^3 91 \text{ au lieu de } 4,75 + 0,2 = 4 \text{ cm}^3 95;$$

$$7 \text{ cm}^3 37 \text{ au lieu de } 7,25 + 0,2 = 7 \text{ cm}^3 45;$$

$$12 \text{ cm}^3 25 \text{ au lieu de } 12,2 + 0,2 = 12 \text{ cm}^3 4.$$

On note toutefois de légers écarts, qui tendent à prouver que l'augmentation de la dose de pyridine diminue la quantité de sulfocyanate combiné au cuivre sous forme de complexe.

En tout cas, l'extraction du complexe sulfocyanique à l'aide de chloroforme, enlève, comme on le voit, une quantité de sulfocyanate proportionnelle à la dose de cuivre mise en œuvre. Cette quantité est mesurée par un volume de liqueur titrée inférieur au volume théorique. La moyenne des résultats obtenus pour les concentrations en pyridine et en sulfocyanate réalisées fait correspondre à 1 mg. de cuivre $12\text{ cm}^3\ 26$ au lieu de $12\text{ cm}^3\ 59$ de solution N/50 de thiosulfate de sodium; ils donnent donc, dans ces conditions 97,4 p. 100 de la dose de métal mise en expérience.

Influence des traces d'acides minéraux. — Dans tous les essais précédemment envisagés, la transformation du cuivre en sulfocyanate complexe a été réalisée à partir de *solutions neutres* de sulfate de cuivre-II.

En pratique, une difficulté survient généralement du fait qu'on a à mettre le cuivre en solution, après l'avoir préalablement séparé à l'état de composé insoluble. La dissolution se fait le plus souvent en milieu acide : c'est ainsi que le cuivre, lorsqu'il a été précipité sous forme de sulfure, est redissous dans l'eau régale.

Or, la présence d'acides minéraux, même en très faible quantité, rend le dosage impossible.

La première perturbation à envisager résulte de la propriété que possède le complexe d'être décomposé par ces acides. On peut la négliger, il est vrai, quand le milieu contient un excès de pyridine. Des traces d'acide minéral s'opposent cependant au dosage : au cours de l'évaporation que l'on fait subir au liquide aqueux après en avoir enlevé le complexe à l'aide de chloroforme, elles provoquent la décomposition d'une quantité importante d'acide sulfocyanique, et conduisent, pour la détermination du cuivre, à des résultats trop élevés.

Notons que la pyridine contenue dans les liquides ainsi traités, même si elle s'y trouve en très grand excès par rapport à l'acidité qu'ils peuvent présenter, ne protège pas le sulfocyanate de cette destruction. Les sels de pyridine sont, en effet, trop instables pour que l'acidité reste saturée par la base pendant toute la durée du chauffage au bain-marie. La pyridine disparaît complètement

et il arrive un moment où l'acide agit à l'état libre sur le sulfocyanate, et d'autant plus énergiquement que l'évaporation a augmenté la concentration du liquide.

Envisageons plus spécialement le cas de solutions résultant du traitement de précipités de sulfure de cuivre par l'eau régale.

L'excès d'acide qu'elles comportent peut être chassé par évaporation au bain-marie; cependant, même si l'on pousse cette évaporation jusqu'à siccité, le résidu, constitué par du chlorure de cuivre-II retient une légère acidité, qui demande, pour disparaître complètement, un chauffage prolongé. Repris par de l'eau distillée, il fournit une solution légèrement acide, sur laquelle il ne peut être question d'entreprendre le dosage.

Il faut donc commencer par éliminer cette acidité.

Le moyen le plus simple consisterait à neutraliser la solution à l'aide d'une liqueur alcaline, mais ce procédé ne donne pas de bon résultat : il fait passer presque toujours d'une réaction acide à une réaction alcaline, également défavorable à l'application de la méthode. On a vu que les hydroxydes alcalins, en présence de chloroforme, constituent à chaud un milieu réducteur à l'égard du sulfocyanate.

Un excès de l'alcali employé pour neutraliser la solution acide du sel de cuivre suffit à provoquer la destruction d'un peu de sulfocyanate pendant l'évaporation que doit subir le liquide.

Pour réaliser la neutralité des solutions envisagées, on peut encore recourir à une substance jouant le rôle de *tampon*, et dont l'intervention, en quantité suffisante, permet d'annuler sensiblement la concentration en ions acides H.

L'emploi d'un excès d'acétate de sodium m'a donné des résultats satisfaisants.

Les expériences suivantes montrent, en même temps que l'influence d'une faible acidité sur la décomposition du sulfocyanate à chaud, le rôle protecteur exercé par l'acétate de sodium sur une solution acide de ce sel. Elles portent sur 10 cm³ de solution N/40 de sulfocyanate de potassium, dont le titrage a été effectué par iodométrie, à l'aide d'une solution N/10 de thiosulfate de sodium, après oxydation par l'hypobromite.

	TITRAGES EFFECTUÉS SUR 10 cm ³ de SCNK N/40	VOLUMES de S ² O ³ Na ² N/10 employés (en cm ³)
I		18,3
II	Après évaporation	18,3
	<i>Après évaporation en présence de :</i>	
III	0 cm ³ l de solution N de ClH.....	26,6
IV	0 cm ³ l de solution N de ClH + 0 g. 50. d'acétate de sodium cristallisé.....	18,25

A la dose de 0 g. 50, l'acétate de sodium cristallisé, ajouté à la solution de sel de cuivre, peut donc suffire, quand celle-ci renferme des traces d'acides minéraux, à protéger ultérieurement le sulfocyanate non combiné au métal.

Cas de très petites quantités de cuivre amené à l'état de sel soluble. — Lorsque le cuivre, à la suite d'un traitement approprié, a été amené sous une forme compatible avec son dosage, par exemple, à l'état de chlorure de cuivre-II, il y aurait évidemment intérêt, surtout s'il s'agit de quantités minimales, à ce que la totalité fût mise en expérience.

Or, l'entraînement des dernières traces, dans l'ampoule à décantation destinée à recevoir les réactifs demande pour être complet plusieurs lavages à l'eau distillée.

Si l'on ne veut pas trop s'écarter, pour le sulfocyanate, de la concentration N/40, on est obligé d'ajouter à la solution cuivrique un volume suffisant de solution de sulfocyanate. Ceci conduit à employer, pour oxyder l'excès de ce dernier, une plus grande quantité d'hypobromite, et, pour le dosage final, un volume considérable de liqueur titrée de thiosulfate, ce qui est pratiquement impossible.

Afin de ne pas avoir à mettre en expérience plus de 5 cm³ de solution N/20 de sulfocyanate, il est préférable de dissoudre le cuivre dans un volume *v* de solution et de ne faire porter le dosage que sur une fraction de ce volume.

Si on en prélève 4 cm³ et qu'on les mélange avec 1 cm³ de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre, les réactifs se trouvent aux concentrations précédemment réalisées, mais la détermination porte sur une fraction $\frac{4}{v}$ de la dose de cuivre contenue dans le résidu.

Pour la sensibilité du dosage, il convient de diminuer la proportion de métal qui s'en trouve exclue, et, pour cela, de rapprocher de l'unité la valeur de la fraction prélevée. On satisfait cette condition, en même temps qu'on atténue les erreurs de mesure, en portant un peu au-dessus de 10 cm³ le volume de la solution du sel de cuivre, de façon à pouvoir en prélever 10 cm³, destinés à réagir avec 1 cm³ de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre.

Il en résulte une diminution de la concentration à laquelle agit le sulfocyanate, et l'on peut s'attendre à ce que le complexe subisse du fait de l'accroissement de la dilution une dissociation plus marquée.

Les nouveaux essais suivants permettent d'établir, dans ces nouvelles conditions, la correspondance entre les quantités de cuivre soumises au titrage et les volumes de solution de thiosulfate.

Ils ont été réalisés à partir de 1 cm³ de pyridine et de 5 cm³ de solution de sulfocyanate, mais avec, en plus, le volume d'eau distillée nécessaire pour amener la solution de sel de cuivre à 10 cm³. Le volume total est donc, dans chaque cas, égal à 16 cm³.

Aucune modification n'a été apportée à la technique suivie pour les titrages.

POIDS x DE CUIVRE en expérience (en mg.)	VOLUMES de $S^2 O_3 Na^2 N/50$ employés (en cm^3)	(N - n) (en cm^3)	$\frac{N - n}{x}$
0 (témoin)	$n = 32,1$		
0,05	$N = 32,75$	0,65	13,0
0,10	33,35	1,25	12,5
0,25	35,15	3,05	12,22
0,40	36,95	4,85	12,13
0,50	38,2	6,1	12,2
0,75	41,15	9,05	12,2
1,00	44,2	12,1	12,1
1,50	50,25	18,15	12,1
2,00	56,25	24,15	12,08
2,50	62,3	30,2	12,08
3,00	68,3	36,2	12,07
3,50	74,5	42,4	12,11
4,00	80,45	48,35	12,09
4,50	86,65	54,55	12,12
5,00	92,5	60,4	12,08

Ces expériences montrent qu'aux concentrations réalisées (5 cm^3 de solution N/20 de sulfocyanate de potassium et 1 cm^3 de pyridine dans 16 cm^3 de mélange), le sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine se forme proportionnellement aux doses de cuivre mises en œuvre.

Un facteur constant permet de les calculer en fonction des volumes de solution titrée de thiosulfate de sodium qui mesurent les quantités d'acide sulfocyanique passé sous forme de complexe.

Dans ces conditions, la méthode de dosage utilisée fait correspondre à 1 milligramme de cuivre 12 cm^3 1 de solution N/50 de thiosulfate de sodium.

Dosage du cuivre en présence d'autres métaux.

Application à divers milieux.

Le cas général est celui où le cuivre se rencontre associé à divers éléments métalliques, en particulier à des métaux tels que le zinc, qui, en milieu pyridiné, forment avec les sulfocyanates alcalins des dérivés complexes analogues au sulfocyanate de cuivre-II-dipy-

ridine, et comme lui insolubles dans l'eau, mais solubles dans le chloroforme.

Dans les produits de destruction de matières organiques, où l'on peut avoir à rechercher et à doser le cuivre, il y a lieu de se préoccuper de la présence éventuelle de ces métaux et de procéder, si c'est nécessaire, à une séparation du cuivre avant d'entreprendre son dosage.

Prenons d'abord le cas le plus simple, celui où le cuivre, sous forme de sel soluble, se trouve contenu dans une solution aqueuse exempte de substances organiques, se prêtant par conséquent à une séparation immédiate.

La méthode classique de séparation à laquelle on s'adresse généralement consiste à précipiter le cuivre au moyen de l'acide sulfhydrique en milieu chlorhydrique, sous forme de sulfure de cuivre-II, SCu . Dans le cas de solutions très diluées, ne renfermant que de très faibles doses de cuivre, la précipitation simultanée d'un autre sulfure insoluble, par exemple de sulfure de mercure, permet de rassembler et de recueillir aisément le sulfure de cuivre qui se trouve entraîné par le précipité adjuvant.

A l'acide sulfhydrique, j'ai préféré comme agent de précipitation le thiosulfate de sodium, qui, en milieu acide et à l'ébullition précipite le cuivre à l'état de sulfure de cuivre-I, SCu^2 , également facile à entraîner avec un précipité de sulfure de mercure.

Ce réactif n'offre pas seulement l'avantage d'être d'un emploi plus commode, mais aussi de fournir un sulfure beaucoup moins oxydable que le sulfure, SCu , ne risquant pas, comme ce dernier, de laisser repasser du cuivre en solution au cours des opérations de lavage.

Les techniques qui vont être décrites ne portant en principe que sur de très petites quantités de cuivre, il est essentiel de se mettre à l'abri de toute introduction accidentelle de ce métal au cours des opérations analytiques.

Pour la préparation des réactifs et pour toutes les dilutions à effectuer, on ne devra se servir que d'eau distillée exempte de cuivre, obtenue par redistillation de l'eau distillée ordinaire dans un appareil en Pyrex.

La pureté des réactifs, en particulier au point de vue de la présence éventuelle de traces de cuivre, devra être vérifiée.

Enfin, on devra proscrire l'emploi de tout matériel en cuivre; pour les incinérations, on remplacera les mouffles à gaz ordinaires par des fours à charbon ou par des appareils de chauffage au gaz, admettant des brûleurs en fonte. Les évaporations devront être faites à l'aide de bain-marie en aluminium, ou encore en fonte, avec rondelles en porcelaine; on pourra également utiliser le chauffage à l'air chaud, réalisé sans instruments de chauffage en cuivre.

La technique suivante permet de réaliser rapidement la séparation, puis le dosage volumétrique de petites doses de cuivre ne dépassant pas l'ordre du milligramme et même du dixième de milligramme, en solutions très étendues.

MODE OPÉRATOIRE.

1° *Séparation du cuivre.* — La solution, dont le volume peut atteindre 1 litre, est mesurée et introduite dans un ballon de contenance appropriée, puis additionnée de 5 cm³ par litre d'acide chlorhydrique concentré et de 2 cm³ d'une solution aqueuse de chlorure de mercure-II à 13 g. 55 par litre (20 mg. de mercure) pour un volume n'excédant pas 200 cm³, de 5 cm³ (50 mg. de mercure) pour un volume dépassant 200 cm³.

On porte à l'ébullition et l'on verse peu à peu 2 cm³ 5 de solution de thiosulfate de sodium au 1/10 dans le premier cas, 5 cm³ dans le second. Le mercure et le cuivre passent rapidement sous forme de sulfures. On maintient l'ébullition pendant quinze à vingt minutes pour permettre au précipité de s'agglomérer. Le liquide est aussitôt versé dans un vase à filtration chaude; pour enlever complètement du ballon le précipité resté adhérent aux parois, on fait plusieurs lavages à l'eau distillée bouillante et l'on joint les eaux de lavage au liquide initial.

Sans attendre le refroidissement du mélange, on sépare le précipité sur un petit filtre sans pli. Pour rendre l'opération plus rapide, on peut utiliser un tube de verre recourbé en siphon, dont l'une des branches est plongée dans le liquide, tandis que l'autre est reliée à l'aide d'un caoutchouc, muni d'une pince, à un petit tube de verre dont l'extrémité est adaptée au-dessus du filtre. Il

suffit d'amorcer le siphon ainsi constitué et d'en régler le débit à l'aide de la pince.

On peut recueillir en moins d'une heure le précipité de sulfures formé dans un litre de solution. Après lavage, le filtre est séché, puis brûlé dans un creuset de porcelaine. L'incinération ne laisse que du sulfure de cuivre-I, pouvant contenir un peu d'oxyde de cuivre résultant de l'oxydation du sulfure au cours de l'incinération.

Le résidu est traité, dans le creuset refroidi, par V gouttes d'acide azotique et autant d'acide chlorhydrique concentrés. On recouvre d'une verre de montre et on maintient à la température du bain-marie bouillant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le verre de montre est alors lavé avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, que l'on fait tomber dans le creuset. On évapore ensuite à siccité.

Reprendre par 0 cm³ 5 d'acide chlorhydrique pour éliminer l'acide azotique, qui fausserait le dosage iodométrique, et évaporer de nouveau à sec. Le résidu est alors constitué par du chlorure de cuivre-II.

2° *Dosage volumétrique.* — Ce dosage peut être réglé de façon à donner, par lecture du nombre de centimètres cubes de liqueur titrée, le poids, en dixièmes de milligrammes, du cuivre contenu dans le résidu précédemment obtenu.

Avec des pipettes exactement jaugées, on verse dans le creuset 6 cm³ d'une solution au 1/10 d'acétate de sodium cristallisé et 6 cm³ 1 d'eau distillée. On remue au moyen d'une petite baguette de verre pour bien dissoudre le chlorure de cuivre, puis on prélève 10 cm³ de liquide, pour les introduire dans une ampoule à décantation de 60 cm³ de contenance environ.

On ajoute 1 cm³ de pyridine, 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre, 20 cm³ de chloroforme, et on agite. Après séparation du mélange, on enlève le liquide chloroformique, coloré en vert par le sulfocyanate complexe, et on achève l'extraction par deux épuisements successifs avec 10 cm³ de chloroforme.

Le liquide aqueux restant dans l'ampoule contient l'excès de sulfocyanate alcalin. On le fait écouler dans une petite capsule en verre. L'ampoule est ensuite lavée à trois reprises avec 5 cm³ d'eau

distillée. Les eaux de lavage étant réunies dans la capsule, on évapore le tout au bain-marie à siccité.

En vue d'un essai témoin, on évapore de même, dans une autre capsule, 5 cm³ de la solution de sulfocyanate employée pour la précipitation du cuivre, après l'avoir additionnée de 5 cm³ de solution au 1/10 d'acétate de sodium.

Pour doser le sulfocyanate contenu dans chaque capsule, on opère de la manière suivante :

Chaque résidu est redissous dans 5 cm³ d'eau distillée, puis additionné de 20 cm³ de solution d'hypobromite de sodium à 1 cm³ de brome pour 200 cm³, dont la formule a été indiquée (p. 71).

Après quinze minutes de contact, mettre dans les deux capsules 10 cm³ de solution au 1/5 d'iodure de potassium, puis, après avoir mélangé, 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

Chaque mélange est transvasé dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cm³; on y joint les eaux de lavage de la capsule.

Dans chaque fiole, verser en agitant 25 cm³ de solution N/20 de thiosulfate de sodium. Enfin, ajouter à l'aide d'une burette graduée la solution de thiosulfate N/50 en quantité exactement nécessaire pour faire disparaître l'excès d'iode, en ayant soin d'introduire, vers la fin de l'opération, 1 cm³ d'empois d'amidon récemment préparé.

Soient N et n les volumes, en centimètres cubes, de solution N/50 de thiosulfate employés : le premier dans l'essai relatif au sulfocyanate non combiné au cuivre, le second dans l'essai témoin. Comme 12 cm³ 1 de cette solution correspondent, dans les conditions qui ont été réalisées pour la transformation du cuivre en complexe, à 1 mg. de cuivre, la quantité de métal soumise au titrage est égale à :

$$(N - n) \times \frac{1 \text{ mg.}}{12,1}.$$

et puisque le titrage n'a porté que sur une fraction de cuivre égale à $\frac{10}{12,1}$ de la dose de cuivre contenue dans la prise d'essai, cette dose est :

$$x = (N - n) \times 0,1 \text{ mg.}$$

Il est inutile d'insister sur la nécessité de suivre rigoureusement cette technique, réglée de telle sorte que les différents réactifs entrent à la même concentration dans l'essai témoin et dans celui qui correspond au cuivre. De cette manière, les variations que ces réactifs ou les impuretés qu'ils renferment pourraient faire subir au titre de la solution d'hypobromite sont égales et par conséquent s'annulent.

Les exemples suivants montrent l'exactitude de cette méthode :

a) Dans trois essais effectués sur des volumes d'eau distillée exempte de cuivre, respectivement égaux à 100 cm³, 250 cm³ et 1 litre, additionnés chacun de 0 mg. 5 de cuivre, il a été trouvé :

Pour le premier $(N - n) = 4 \text{ cm}^3 \text{ 95}$, correspondant à 0 mg. 495 de cuivre;

Pour les deux autres, les différences $(N - n)$ étaient, l'une égale à 5 cm³ 05, l'autre à 4 cm³ 85, correspondant respectivement à 0 mg. 505 et à 0 mg. 485 de métal.

b) Deux autres dosages, portant sur 1 milligramme et 2 milligrammes de cuivre dans 1 litre d'eau distillée, ont donné comme résultats : le premier 1 mg. 02, le second 1 mg. 975.

c) Enfin, avec 0 mg. 2 de cuivre dans 500 cm³ d'eau distillée, il a été trouvé 0 mg. 19 de métal.

APPLICATION AU DOSAGE COLORIMETRIQUE DU CUIVRE

Quand les résidus de chlorure de cuivre sont en quantité insuffisante pour se prêter à une détermination volumétrique, on peut les évaluer par colorimétrie, en appréciant la coloration verte du sulfocyanate complexe soluble dans le chloroforme.

On verra, dans la seconde partie de ce travail qu'en plusieurs circonstances j'ai adapté à des quantités de cuivre de l'ordre du centième de milligrammes le procédé très simple qui m'avait servi, dans l'étude de la réaction de SPACU, pour évaluer la fraction de métal non précipitée à l'état de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine.

CHAPITRE IV

PRECIPITATION DU CUIVRE SOUS FORME
DE MERCURISULFOCYANATE

APPLICATION A SON DOSAGE COLORIMETRIQUE

Les sels de mercure-II, lorsqu'on les mélange en proportions équivalentes avec un sulfocyanate alcalin, donnent un précipité noir de sulfocyanate de mercure-II, $(\text{SCN})^4\text{Hg}$, mais si le sel alcalin est en excès, le mercure reste en solution à l'état de sulfocyanate double, ou plutôt de mercurisulfocyanate alcalin, composé dans lequel le mercure se trouve engagé dans un anion complexe. Cet anion est bivalent; il résulte de la combinaison d'une molécule de sulfocyanate de mercure avec deux de sulfocyanate alcalin. Avec celui de potassium, on a un sel complexe répondant à la formule, $[\text{Hg}(\text{SCN})^4] \text{K}^2$.

Les mercurisulfocyanates alcalins donnent avec les sels de certains métaux, en particulier de cobalt, de cuivre, de zinc, des précipités cristallisés, d'aspects caractéristiques, étudiés par CLEVE (35), par ROSENHEIM et COHN (36), puis par BEHRENS et BOURGEOIS (37), pour la caractérisation microchimique des cations correspondants.

Tandis que le mercurisulfocyanate de zinc cristallise en agglomérations prismatiques incolores, on a des cristaux rhombiques bleus avec le cobalt, verts avec le cuivre. Par contre, la précipitation du cuivre, si elle est effectuée en présence de zinc, donne un dépôt cristallin violet foncé, presque noir, dont l'intensité dépend des proportions relatives des deux éléments métalliques.

(35) CLÈVE, *J. für prakt. Chem.*, p. 864, 1891.

(36) ROSENHEIM et COHN, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 27, p. 280, 1901.

(37) BEHRENS et BOURGEOIS, *Analyse qualitative microchimique*, p. 54, 1893.

Pour le dosage de très petites quantités de cuivre, j'ai essayé de tirer profit de la concentration, élevée en acide sulfocyanique, du mercurisulfocyanate de cuivre; mais ce composé est légèrement soluble dans l'eau, de sorte que sa précipitation n'entraîne pas la totalité du cuivre.

Mais MONTEQUI DIAZ DE PLAZA, dans une étude sur la précipitation simultanée du zinc et du cuivre par le réactif mercurisulfocyanique, étude qui l'a conduit à un procédé de recherches très sensible de ces métaux (38), a établi nettement qu'en présence de zinc la précipitation s'effectue suivant un type de cristallisation différent, et que, si le zinc est en grand excès par rapport au cuivre, celui-ci passe entièrement dans le précipité.

L'addition de réactif à une solution ne renfermant qu'un sel de cuivre donne des cristaux verts répondant à la constitution d'un mercurisulfocyanate de cuivre hydraté, $[\text{Hg}(\text{SCN})^4]\text{Cu}$, H_2O , alors que le zinc, dans les mêmes conditions, est précipité en cristaux anhydres, $[\text{Hg}(\text{SCN})^4]\text{Zn}$.

La présence d'un sel de zinc dans la solution d'un sel de cuivre entraîne la précipitation du cuivre sous forme de cristaux anhydres, renfermant à la fois du zinc et du cuivre, et auxquels MONTEQUI attribue la formule de constitution $[\text{Hg}(\text{SCN})^4]^2 \text{ZnCu}$.

Ce sel double, coloré en violet noir, est isomorphe avec le sel de zinc incolore. Il apparaît même quand le cuivre est en très grand excès par rapport au zinc. Dans ce cas, l'excès de cuivre est précipité sous forme de mercurisulfocyanate de cuivre noir anhydre, isomorphe avec le sel de zinc et avec le sel double; le dépôt est constitué par des cristaux mixtes résultant de l'association du sel de cuivre et du sel double.

Si, au contraire, c'est le zinc qui prédomine, on a des cristaux mixtes colorés, contenant du mercurisulfocyanate de zinc avec celui de zinc et de cuivre. Leur teinte, en rapport avec la concentration en cuivre, varie du rose pâle au violet foncé.

L'insolubilité du sel double est telle que des traces de cuivre sont entièrement précipitées en présence d'un excès de zinc; elles se révèlent par la *teinture* du mercurisulfocyanate de zinc.

Si l'on envisage cette réaction au point de vue quantitatif on voit que l'introduction d'un poids donné de cuivre dans une solu-

(38) MONTEQUI DIAZ DE PLAZA, *Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, p. 76, 1923.

tion de sel de zinc entraîne la précipitation d'une quantité supplémentaire de mercurisulfocyanate alcalin proportionnelle à celle de cuivre.

Pour pouvoir calculer celle-ci, il suffirait de doser :

1° L'acide sulfocyanique restant solubilisé à l'état de mercurisulfocyanate alcalin dans le liquide séparé du précipité cupri-zincique;

2° Celui que laisse en excès la précipitation d'un poids de zinc égal à celui qui se trouvait précédemment mélangé avec le cuivre, le volume de réactif précipitant étant le même dans les deux cas.

On a, par différence, la quantité d'acide sulfocyanique entraîné par le cuivre seul.

Plusieurs essais m'ont démontré que si l'on reste dans les limites de concentration en réactifs, au delà desquelles il serait pratiquement impossible d'effectuer un dosage volumétrique, les quantités d'acide sulfocyanique précipité et de cuivre en expérience ne sont pas dans le rapport théorique $\frac{4(\text{SCN})}{\text{Cu}}$.

Ce rapport n'est atteint que si le zinc est en assez grand excès par rapport au cuivre. Sinon, il se forme en plus ou moins grande quantité du mercurisulfocyanate de cuivre hydraté, plus soluble que le sel anhydre, et la précipitation du cuivre est incomplète.

La réaction étudiée par MONTEQUI ne se prête donc pas à un dosage volumétrique. Mais on peut l'adapter à une évaluation par colorimétrie de très petites quantités de cuivre, basée sur l'appréciation de la teinte que prend le mercurisulfocyanate de zinc quand sa précipitation s'accompagne de celle du composé cupri-zincique.

Dans ce but, j'ai dû modifier les formules des réactifs utilisés par MONTEQUI pour la recherche qualitative du cuivre :

1° Solution de sulfate de zinc cristallisé à 2 p. 100;

2° Solution de mercurisulfocyanate d'ammonium préparée à partir de chlorure de mercure-II et de sulfocyanate d'ammonium en proportions sensiblement équivalentes :

Chlorure de mercure-II.....	8 g.
Sulfocyanate d'ammonium.....	9 g.
Eau distillée.....	q. s. p. 100 cm ³ .

Ces réactifs avaient été établis pour déceler le cuivre en solutions étendues : A un volume de solution à examiner, pouvant atteindre 10 cm³, on ajoute, pour chaque centimètre cube de liquide, une goutte de la solution de sulfate de zinc, V ou VI gouttes du réactif mercurisulfocyanique, et on mélange en agitant fortement.

Une solution de sulfate de cuivre à 1/200.000 donne ainsi un précipité de teinte nettement perceptible. La concentration envisagée correspond à 0 mg. 03 de sulfate de cuivre dans 10 cm³ de solution, soit à une teneur en cuivre quatre fois moins élevée.

Ce mode opératoire aurait le défaut, si on l'appliquait en vue du dosage colorimétrique du cuivre, de répartir le composé cuprizinique dans une masse variable de mercurisulfocyanate de zinc.

Or, il importe que cette masse soit uniformément fixée, afin que la concentration en cuivre du précipité ne dépende pas de la solubilité du sel de zinc dans le liquide.

C'est pourquoi, au lieu de conserver le cuivre en solution, il est préférable de l'amener à l'état de résidu sec. En outre, pour que le mélange de sulfate de zinc et de mercurisulfocyanate alcalin fournisse toujours la même quantité de précipité, j'ai mis ces substances en solutions moins concentrées : les erreurs de mesure sont ainsi diminuées. De plus, ces solutions sont saturées de mercurisulfocyanate de zinc. Il en résulte plusieurs avantages :

1° L'influence de la dilution sur la solubilité du précipité est supprimée, et celui-ci se forme immédiatement, quel que soit le volume de solution de sulfate de zinc introduit. La quantité de zinc se trouve ainsi rigoureusement fixée, car elle est égale à la quantité que contient le sulfate mis en expérience.

2° Il est possible de limiter l'excès de zinc, ce qui permet, lorsque les doses de cuivre sont minimales, de ne pas trop affaiblir la teinte du précipité.

Pour la préparation des réactifs, je me suis servi de deux solutions-mères A et B, qui sont équivalentes volume à volume :

A. — Sulfate de zinc cristallisé.....	14 g. 40
Eau distillée exempte de cuivre...q. s. p.	1 litre.

B. — Chlorure de mercure-II.....	43 g. 58
Sulfocyanate d'ammonium.....	45 g. 22
Eau distillée pure.....q. s. p.	1 litre.

Les réactifs résultent du mélange à des dilutions déterminées des deux solutions A et B. C'est la solution A qui doit être en excès dans le réactif zincique, tandis que le réactif mercurisulfocyanique doit comporter un excès de la solution B.

1. — *Réactif zincique :*

Solution-mère A.....	50 cm ³
Solution-mère B.....	20 cm ³
Eau distillée pure.....q. s. p.	200 cm ³ .

2. — *Réactif mercurisulfocyanique :*

Solution-mère A.....	20 cm ³
Solution-mère B.....	100 cm ³
Eau distillée pure.....q. s. p.	200 cm ³ .

Après agitation, on laisse déposer les mélanges 1 et 2 et on filtre le lendemain pour séparer le précipité.

1 cm³ de solution zincique contient sous forme de sulfate 0 mg. 5 de zinc entièrement précipitable par addition du second réactif; 0 mg. 001 de cuivre suffit à donner au dépôt une teinte appréciable.

Préparation des étalons colorimétriques.

I. — On choisit une série de 12 tubes à essai bien calibrés de 8 à 10 millimètres de diamètre et on les numérote respectivement 0, 1, 2, 4, 6, ..., 18 et 20.

Avec une solution de sulfate de cuivre à 1 milligramme de cuivre par cm³, on prépare des dilutions dans de l'eau distillée pure, permettant de mesurer des doses de cuivre comprises entre 1 et 20 millièmes de milligramme de cuivre.

Les volumes de liquide contenant ces quantités sont mis à évaporer dans de petites capsules en verre. Sur chacun des résidus, une fois refroidis, on verse 1 cm³ de réactif zincique et on agite avec une petite baguette de verre pour favoriser la dissolution. On ajoute 1 cm³ de réactif mercurisulfocyanique, qu'on mélange avec le liquide précédent, en évitant de frotter l'extrémité de la baguette de verre sur les parois de la capsule, ce qui aurait pour effet d'y faire adhérer fortement le précipité.

Le mélange est versé dans le tube portant le numéro correspondant au nombre de millièmes de milligramme de cuivre mis dans la capsule. On lave celle-ci à trois reprises avec 1 cm³ de réactif mercurisulfocyanique, et, lorsque tous les liquides de lavage ont été introduits dans le tube à essai, on bouche celui-ci et on l'agite vigoureusement.

Le tube O reçoit 1 cm³ de réactif zincique et 4 cm³ de réactif mercurisulfocyanique. Il est bouché et agité comme les tubes qui contiennent les mélanges cuivriques.

Il n'y a plus qu'à laisser déposer les précipités ou, mieux, à les rassembler par centrifugation. Dans tous ces tubes, la même quantité de mercurisulfocyanate de zinc sert de support au composé cuprizincique, de sorte que l'intensité des teintes est proportionnelle à la dose de cuivre introduite.

Pour doser le cuivre dans une solution le contenant à l'état de sel, il suffit d'amener celui-ci à siccité et de le soumettre à l'action des deux réactifs zincique et mercurisulfocyanique, en procédant de la même façon que pour la confection des étalons.

II. — Si la teinte du précipité obtenu dépasse en intensité celle du dernier des étalons colorés, c'est-à-dire si la dose de cuivre est supérieure à 0 mg. 020, il faut effectuer une seconde comparaison en se servant d'une gamme de précipités colorés comportant des doses de cuivre supérieures à 0 mg. 020, *diluées* dans une plus grande quantité de précipité zincique.

Bien entendu, un précipité préparé en vue d'être comparé avec les étalons de la première série ne pourra être classé par rapport à ceux de la seconde que si le cuivre est amené à la même *dilution* que dans les étalons qui la constituent.

La gamme suivante, plus étendue que la précédente, permet d'évaluer des doses de cuivre atteignant 0 mg. 050.

Elle nécessite des tubes à essai pouvant contenir 15 cm³ de liquide. On en choisit 11, régulièrement calibrés, et on les numérote respectivement 0, 5, 10, ..., 50.

On fait évaporer à siccité au bain-marie des doses de cuivre égales à 0 mg. 005, 0 mg. 010, ..., 0 mg. 050.

La dissolution du résidu est faite avec 5 cm³ de réactif zincique;

pour la précipitation du cuivre et pour le lavage des capsules, on emploiera en plusieurs fois 10 cm³ de solution mercurisulfocyanique, ce qui porte le mélange total à 15 cm³. Après agitation, le précipité est mis à déposer ou est centrifugé.

Une dose de cuivre à déterminer peut être évaluée à l'aide de la gamme ainsi réalisée; il faut que le cuivre soit précipité dans les mêmes conditions, c'est-à-dire soit englobé dans une même quantité de précipité zincique.

S'il s'agit d'évaluer par comparaison avec les précipités de cette série une dose de cuivre dont la précipitation avait déjà été faite en présence de 1 cm³ de réactif zincique, il faut la répartir dans une quantité de mercurisulfocyanate de zinc cinq fois plus élevée.

A cet effet, on agite fortement le tube contenant le précipité, puis on y fait tomber une goutte de solution normale d'hydroxyde de sodium; on porte pendant quelques instants au bain-marie et on agite à nouveau. Le précipité est alors décomposé.

Le mélange est transvasé dans un tube identique à ceux qui contiennent les précipités colorés de la seconde série et additionné de 4 cm³ de réactif mercurisulfocyanique. Le premier tube est rincé à trois reprises avec 2 cm³ de ce réactif et l'on réunit les liquides de lavage au mélange précédent. Il suffit alors d'ajouter II gouttes de solution normale d'acide sulfurique et d'agiter énergiquement pour que le cuivre et le zinc soient à nouveau insolubilisés sous forme de mercurisulfocyanates. Après centrifugation, le précipité peut être soumis à l'examen colorimétrique.

CHAPITRE V

REACTION TRES SENSIBLE DES SELS DE CUIVRE-II BASEE SUR LEUR REDUCTION PAR L'ACIDE CYANHYDRIQUE

APPLICATION COLORIMETRIQUE

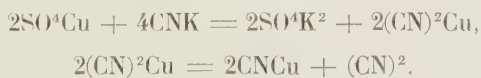
Pour la caractérisation de très petites quantités de cuivre, le procédé suivant doit son intérêt non seulement à sa grande sensibilité, mais aussi à ce qu'il permet de déceler le cuivre presque instantanément et de façon spécifique (39).

Il est basé :

1° Sur la propriété que possèdent les solutions de cyanures alcalins ou d'acide cyanhydrique de réduire les ions cuivriques Cu^{++} , à l'état d'ions cuivreux Cu^+ , et de donner avec ces derniers, lorsqu'elles sont ajoutées en excès, des complexes solubles;

2° Sur celle des composés de cuivre-I de réduire un grand nombre de réactifs oxydants, notamment les solutions acides de molybdates, qu'ils colorent instantanément en bleu.

On sait que lorsqu'on verse en quantité équivalente une solution de cyanure de potassium dans une solution d'un sel de cuivre-II, le précipité jaunâtre de cyanure de cuivre-II qui se forme au début passe progressivement à l'état de cyanure de cuivre-I blanc en donnant du cyanogène :

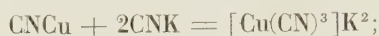


La précipitation du cyanure de cuivre-I est empêchée par un excès de solution cyanurée, dans laquelle ce composé est soluble. Il se forme des cyanures doubles solubles, ou plutôt des cuprocyanures,

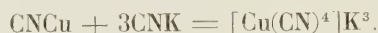
(39) J. GOLSE, *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, p. 270, 1931.

composés complexes dans lesquels le cuivre se trouve dissimulé à la plupart des réactifs des sels de cuivre-I.

En solutions très diluées, les sels complexes prenant naissance à partir du cyanure de potassium répondraient, d'après KUNSCHERT (40), à la composition exprimée par les formules $[\text{Cu}(\text{CN})^3]\text{K}^2$ et $[\text{Cu}(\text{CN})^4]\text{K}^3$. Leur formation résulterait des réactions ci-après :



et :



Ainsi amené sous forme d'ions cupro-cyanhydriques, le cuivre conserve la propriété, commune aux sels de cuivre-I, de réduire l'acide molybdique et de donner lieu à la production de bleu de molybdène.

Une coloration intense apparaît immédiatement lorsque, à 1 cm³ d'eau distillée exempte de cuivre, additionnée de 1 goutte d'une solution de sulfate de cuivre contenant 1 mg. de cuivre par cm³, on ajoute successivement, en agitant à chaque addition, 0 cm³ 5 d'une solution de cyanure de potassium à 1-2 p. 100 et 0 cm³ 5 de réactif sulfo-azoto-molybdique (41). La dose de cuivre ainsi introduite est sensiblement de 0 mg. 05; avec seulement quelques millièmes de milligramme dans le même volume de liquide, celui-ci prend encore une teinte bleue nettement appréciable.

Toutefois, surtout lorsqu'on pratique cette réaction sur de très faibles doses de cuivre, la teinte obtenue diffère du bleu qui apparaît dans la réduction du réactif molybdique sous l'influence de différents corps oxydables : sels de cuivre-I, d'étain-II, zinc, cuivre, étain, etc. La coloration est bleu verdâtre, tirant d'autant plus sur le vert que la dose de cuivre mise en œuvre est plus faible.

Il est facile de se rendre compte que cette altération de la teinte du bleu de molybdène tient à la solution de cyanure de potassium. Celle-ci, en effet, lorsqu'on l'additionne de réactif sulfo-azoto-molybdique, se colore en jaune vif, et, par superposition de la liqueur obtenue avec des solutions bleues, préparées en réduisant

(40) KUNSCHERT, *Zeitschr. anorg. chem.*, 41, p. 359, 1904.

(41) J'ai utilisé le réactif préparé selon la formule de Meillère :

Solution de molybdate d'ammonium à 15 p. 100....	200 cm ³
Acide sulfurique au 1/2 (en volume).....	20 cm ³
Acide azotique pur à 36° B.....	30 cm ³

des dilutions du même réactif avec un peu de grenaille de zinc, on réalise des teintes vertes absolument comparables à celles que fournissent les solutions de cuprocyanures obtenues comme il a été dit précédemment.

Si l'on substitue une solution d'acide cyanhydrique à celle de cyanure de potassium, le cuivre passe également à l'état d'ions cupro-cyanhydriques, et le mélange possède les mêmes propriétés réductrices à l'égard du réactif molybdique; mais, au lieu du mélange de teintes que fournissent les solutions préparées avec du cyanure de potassium, c'est bien la belle coloration bleue, spécifique de la réduction de l'acide molybdique, qui apparaît.

D'ailleurs, les solutions d'acide cyanhydrique restent incolores lorsqu'on les additionne de réactif sulfo-azoto-molybdique.

L'altération que subit la réaction dans le premier cas doit donc être attribuée au cyanure de potassium, ou plutôt à une substance étrangère contenue dans ce composé.

Il suffit, pour en trouver l'explication, de penser que la silice est l'une des impuretés rencontrées le plus fréquemment dans le cyanure de potassium, et qu'elle forme avec les solutions acides de molybdate d'ammonium un silico-molybdate colorant vivement le liquide en jaune.

La coloration bleue que fournit le réactif sulfo-azoto-molybdique avec le cuivre, quand celui-ci a été converti en complexes cupro-cyanhydriques, est l'un des indices les plus sensibles de la présence de traces de ce métal. On peut baser sur son appréciation une méthode dosimétrique applicable à des teneurs de cuivre extrêmement faibles, mais il faut pour cela ne pas être gêné par la superposition d'une teinte jaune parasite telle que celle qui apparaît lorsqu'on fait usage de solutions de cyanures alcalins.

*Procédé rapide de préparation d'une solution
riche en acide cyanhydrique.*

Pour obtenir un réactif cyanhydrique exempt de silice, j'ai eu recours à l'action réductrice qu'exerce l'étain sur le cyanure de mercure en présence de certains sels.

J'ai montré que l'étain, réducteur énergique des sels de mercure-II, mais qui est sans action sur les solutions neutres de

cyanure de mercure, décompose cette substance lorsqu'on dissout avec elle certains électrolytes, tels que chlorures, azotates, sulfates alcalins, etc. (42).

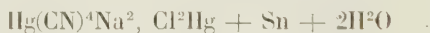
Ces sels ont en effet la propriété de mobiliser le mercure et de faire apparaître en solution des ions mercuriques, qui, au contact de l'étain, perdent leur charge électrique et se séparent à l'état métallique, en libérant sous forme d'acide cyanhydrique le cyanogène qui leur était initialement combiné.

Avec le chlorure de sodium, par exemple, on peut admettre qu'il se forme dans le liquide le composé obtenu cristallisé par BRETT et par POGGIALE, $(\text{CN})^2\text{Hg}$, ClNa , et qui, d'après GEUTNER, peut être considéré comme la combinaison d'un mercuricyanure alcalin avec du chlorure de mercure-II (43) :



La formation de cette combinaison, qui fait passer une partie du mercure à l'état de chlorure, a pour effet de faire apparaître des ions mercuriques et de faire cesser l'état de dissimulation dans lequel se trouve le mercure, en combinaison avec l'acide cyanhydrique.

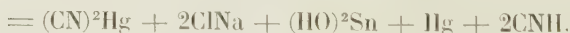
Les réactions qui s'effectuent au contact de l'étain sont les suivantes :



mais l'acide chlorhydrique libéré décompose le mercuricyanure suivant l'équation :



ce qui aboutit à :



Les mêmes réactions continuent à s'effectuer et tendent à décomposer suivant cette dernière équation tout le cyanure de mercure.

(42) J. GOLSE, *C. R. Acad. des sc.*, t. 493, p. 4016, 1931.

(43) *Dictionnaire de Würtz*, 1, p. 1110.

Elles fournissent une solution dont la teneur en acide cyanhydrique dépend de la quantité initiale de cyanure de mercure, et ne renfermant aucune trace de dérivé soluble de l'étain, puisque celui-ci reste à l'état d'hydroxyde d'étain-II, insoluble, mélangé avec le dépôt de mercure.

Il est à noter que cette décomposition du cyanure de mercure par l'étain n'est provoquée que par la présence de sels capables de faire passer le mercure sous forme de cations. Elle ne se produit pas en présence de sels tels que les iodures ou les bromures alcalins. Leur addition, au lieu de faire apparaître des ions mercuriques, amène le mercure sous forme d'anions iodomercuriques ou bromomercuriques, dans lesquels le métal reste dissimulé à la plupart de ses réactifs.

On peut donc, grâce à l'intervention d'un sel de la première catégorie, préparer extemporanément une solution fortement chargée d'acide cyanhydrique.

Il suffit d'agiter énergiquement 10 grammes de grenaille d'étain avec la solution suivante :

Cyanure de mercure.....	2 g. 50
Chlorure de sodium.....	2 g. 50
Eau distillée.....q. s. p.	50 cm ³

Le liquide se trouble rapidement et abandonne un dépôt gris constitué par du mercure réduit et de l'hydroxyde d'étain.

Filtrer sur un filtre sans pli, en repassant les premières portions écoulées, afin d'obtenir un liquide parfaitement limpide. On s'assure d'ailleurs qu'aucune trace de mercure ou d'hydroxyde d'étain n'a pas été entraînée en ajoutant à un peu de la solution filtrée quelques gouttes de réactif molybdique. Le mélange doit rester incolore.

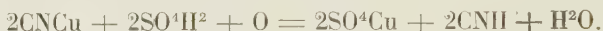
Le réactif ainsi préparé ajouté à une solution cuivrique fait passer instantanément le métal à l'état de combinaison cupro-cyanhydrique, et, si l'on additionne le mélange de réactif sulfo-azoto-molybdique, c'est bien la teinte caractéristique du bleu de molybdène qui apparaît.

Il serait intéressant de tirer parti de la facilité avec laquelle les sels de cuivre-II sont réduits par l'acide cyanhydrique, en vue

d'une détermination quantitative du cuivre, et en particulier d'appliquer au complexe cupro-cyanhydrique le procédé de dosage manganométrique qui convient à l'oxyde de cuivre-I. Le dosage pourrait d'ailleurs comporter la formation intermédiaire de bleu de molybdène à partir d'une solution de molybdate alcalin en milieu sulfurique; il consisterait alors à mesurer le volume de solution titrée de permanganate nécessaire pour réoxyder ce composé et le ramener à l'état d'acide molybdique.

Or, il est impossible de faire correspondre à la quantité de cuivre en expérience un volume proportionnel de liqueur oxydante.

En milieu sulfurique, l'oxydation du cyanure de cuivre-I, qui se trouve combiné sous forme d'acide cupro-cyanhydrique, se fait conformément à l'équation suivante :



Elle a pour conséquence de remettre le cuivre à l'état de sel de cuivre-II, qui se retrouve dans le mélange en présence du même excès d'acide cyanhydrique qu'à l'origine; il est donc réduit à nouveau sous forme de complexe cupro-cyanhydrique.

L'oxydation semble devoir se poursuivre indéfiniment. Elle est cependant limitée par la production de sulfate de manganèse, qui résulte de la réduction du permanganate. Les sels de manganèse donnent, en effet, avec les cyanures alcalins, des cyanures doubles, ou plutôt des mangano-cyanures renfermant le cyanogène et le manganèse à l'état d'anions complexes. Ainsi le mangano-cyanure soluble $[\text{Mn}(\text{CN})^6]\text{K}^4$ apparaît quand un sel de manganèse est mis en présence d'un excès de cyanure de potassium. En milieu acide, c'est l'acide mangano-cyanhydrique correspondant qui se forme. Si le milieu renferme un sel de cuivre, on voit qu'un équilibre s'établit entre les deux complexes cupro-cyanhydrique et mangano-cyanhydrique. A cet équilibre correspond l'arrêt de l'oxydation du premier par la solution permanganique.

Le dosage oxydimétrique du cuivre, réduit à l'état de cyanure de cuivre-I, ne peut donc s'effectuer en présence d'acide cyanhydrique.

Dosage colorimétrique.

La réaction que donne le complexe cupro-cyanhydrique avec le réactif sulfo-azoto-molybdique se manifeste par des colorations

d'une telle intensité qu'elle permet d'apprécier un millièème de milligramme de cuivre.

Suivant que la quantité de cuivre à doser est de l'ordre du centième ou du millièème de milligramme, on s'adressera à l'une ou l'autre des deux techniques suivantes :

A. *Pour des doses de cuivre de l'ordre du centième de milligramme.* — En partant, comme solution-mère, d'une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 3 g. 928 par litre faite avec de l'eau distillée exempte de cuivre, on prépare la dilution suivante :

Solution de SO_4Cu crist. à 3 g. 928 par litre.	5 cm ³
Eau distillée pure.....q. s. p.	100 cm ³

0 mg. 01 de cuivre se trouve contenu dans 0 cm³ 2 de cette solution.

En vue de préparer une série d'étalons colorés, on choisit 11 tubes à essai de 15-16 millimètres de diamètre, également calibrés et aussi peu colorés que possible⁽⁴⁴⁾; ces tubes sont numérotés respectivement 0, 1, 2, ..., 9 et 10.

Chacun reçoit la dose de cuivre indiquée par son numéro d'ordre, soit 0 cm³ 2 de dilution pour le tube 1, 0 cm³ 4 pour le tube 2, etc. On ajoute ensuite dans tous les tubes la quantité d'eau distillée pure nécessaire pour égaler le volume à 5 cm³. On met donc 5 cm³ d'eau distillée dans le tube 0, 4 cm³ 8 dans le tube 1, 4 cm³ 6 dans le tube 2, etc.

Ajouter 2 cm³ de la solution cyanhydrique; agiter pour bien mélanger. Enfin, mettre 2 cm³ de réactif sulfo-azoto-molybdique et agiter à nouveau.

Les liquides contenus dans ces tubes, à l'exception du tube 0, qui doit être incolore, présentent une teinte bleue en rapport avec la dose de cuivre qu'ils renferment.

Par comparaison avec ces colorations, on peut donc évaluer en centièmes de milligramme des doses de cuivre n'excédant pas 0 mg. 1; il faut seulement qu'elles soient diluées dans un volume au plus égal à 5 cm³, afin que le mélange de la solution avec les réactifs soit le même que dans les tubes étalons. En cas de volume

(44) Il y a avantage à se servir de tubes en Pyrex, car les liquides se chargent parfois, au contact des verres ordinaires, d'une trace de silice qui réagit avec le réactif molybdique et altère la coloration bleue.

inférieur, on compléterait avec de l'eau distillée pure, comme il a été indiqué pour la préparation des étalons. Introduire les réactifs cyanhydrique et molybdique aux mêmes volumes et dans les mêmes conditions; rapporter finalement l'intensité de la teinte produite à celle de l'un des tubes de la gamme d'étalons.

L'emploi d'étalons colorés préparés comme il vient d'être indiqué ne permet d'évaluation exacte que si les mélanges sont examinés très peu de temps après leur préparation, car leur teinte s'affaiblit rapidement.

Mais on peut réaliser des colorations bleues identiques à celles que donne la réduction du réactif molybdique par simple mélange des solutions suivantes :

- a) Solution aqueuse de rouge Congo à 0 g. 10 p. 100. 2 cm³
 Eau distillée.....q. s. p. 50 cm³
 b) Solution N/20 d'acide sulfurique.

En mélangeant 5 cm³ de solution *a* avec 4 cm³ de solution *b*, on a une teinte identique à celle que donne 5 cm³ d'une dilution renfermant 0 mg. 10 de cuivre avec 2 cm³ de chacun des réactifs cyanhydrique et molybdique; mais, à l'encontre de celle du bleu de molybdène, la coloration ainsi obtenue est fixe pendant plusieurs heures.

0 cm³ 5 de la solution *a* amené au volume de 9 cm³ par addition de solution *b* correspond à 0 mg. 01 de cuivre. Il suffit donc, pour préparer les étalons colorés, de mettre 0 cm³ 5 de solution *a* dans le tube 1, 1 cm³ dans le tube 2, ..., 5 cm³ dans le tube 10, puis d'ajouter le volume nécessaire de solution *b* pour avoir dans chaque tube 9 cm³ de liquide.

Lorsqu'on dispose d'une gamme ainsi préparée, les liquides bleus fournis par actions successives des réactifs cyanhydrique et molybdique sur les dilutions de sel de cuivre à examiner sont immédiatement classées par rapport aux étalons.

B. Pour des doses de cuivre de l'ordre du millièrme de milligramme. — Une nouvelle gamme d'étalons est préparée à partir des deux mêmes solutions *a* et *b* utilisées précédemment.

Dans une série de tubes marqués 0, 2, 4, ..., 18 et 20, on introduit des volumes de solution *a* correspondant respectivement au

nombre de millièmes de milligramme de cuivre indiqué par le numéro de chaque tube, soit 0 cm³ 1 dans le tube 2, 0 cm³ 2 dans le tube 4,, 1 cm³ dans le tube 20.

Dans le tube 0, on met seulement 2 cm³ de solution acide *b*; dans les autres, on en ajoute la quantité nécessaire pour porter le volume du liquide à 2 cm³.

Des doses de cuivre comprises entre 0 et 0 mg. 020 peuvent être évaluées par comparaison à l'aide de cette gamme. Il suffit que le volume de solution les contenant ne dépasse pas 1 cm³, et, s'il est inférieur à 1 cm³, d'amener à ce volume par addition d'eau distillée exempte de cuivre. En le mélangeant successivement avec 0 cm³ 5 de réactif cyanhydrique et avec 0 cm³ 5 de réactif sulfio-azoto-molybdique, on obtient un liquide dont la teinte bleue est aussitôt comparée à celles des tubes étalons.

DEUXIÈME PARTIE

Applications au dosage du cuivre dans divers milieux.

AVANT-PROPOS

Si l'on remonte à l'origine des travaux consacrés à la recherche du cuivre dans les substances végétales et animales, on ne manque pas d'être frappé des contradictions qui opposent les résultats.

Son existence, reconnue notamment par SARZEAU (45), DESCHAMPS (46), LANGLOIS (47), dans de nombreux végétaux, le sang et les tissus animaux, par DEVERGIE (48), ORFILA (49), MILLON (50), dans le sang et les organes de l'homme, est niée par CHEVREUL (51), DANGER et FLANDIN (52), MELSSENS (53), BECHAMP (54), etc. Pour eux, le cuivre n'est décelable qu'à titre d'élément accidentel chez les êtres vivants, soit que ceux-ci le tiennent de substances étrangères (cuivre des ustensiles culinaires), ou qu'il ait été introduit au cours

(45) SARZEAU, *Journ. de pharm. et des sc. access.*, 2^e sér., t. 16, p. 505, 1830; Id., *ibid.*, 2^e sér., t. 18, p. 653, 1832.

(46) DESCHAMPS, *Journ. de pharm. et de chim.*, 3^e sér., t. 13, p. 89; Id., *ibid.*, p. 410, 1846; Id., *C. R. Acad. des sc.*, t. 26, p. 102, et Id., *ibid.*, t. 27, p. 389, 1848.

(47) LANGLOIS, *Bull. Acad. méd.*, t. 13, p. 142, 1847.

(48) DEVERGIE, *C. R. Acad. des sc.*, t. 17, p. 322, 1843, et Id., *ibid.*, t. 19, p. 917, 1844; DEVERGIE et HERVY, *Ann. d'hyg.*, t. 20, p. 463, 1838.

(49) ORFILA, *Toxicologie générale* et *Bull. Acad. méd.*, t. 19, p. 917, 1844.

(50) MILLON, *C. R. Acad. des sc.*, t. 26, p. 41, 1848; Id., *ibid.*, *Ann. phys. et chim.*, t. 23, p. 722, 1848; MILLON et COMMAILLE, *Journ. pharm. et chim.*, 3^e sér., t. 44, p. 189, 1863.

(51) CHEVREUL, *C. R. Acad. des sc.*, 30 avril 1832, et Id., *ibid.*, t. 66, p. 567, 1868.

(52) DANGER et FLANDIN, *C. R. Acad. des sc.*, t. 17, p. 153, 1843, et Id., *ibid.*, t. 19, p. 644, 1844.

(53) MELSSENS, *Ann. phys. et chim.*, 3^e sér., t. 23, p. 358, 1848.

(54) BECHAMP, *Ann. d'hyg.*, 2^e sér., t. 13, p. 212, 1860.

de l'analyse par les poussières, les réactifs, le matériel de chauffage en cuivre, etc.

On sait depuis, que si beaucoup de recherches ont été infructueuses, il faut en attribuer la raison à des pertes de cuivre survenues le plus souvent par volatilisation du fait des techniques employées.

Dans les eaux, la présence du cuivre n'a pas été moins contestée: encore aujourd'hui, on relève à son sujet de nombreuses divergences. Beaucoup d'auteurs la mettent en doute et sont portés à lui attribuer, dans la plupart des cas où elle a été constatée, une origine extérieure (robinets en cuivre) (55). BARDET, qui a appliqué la méthode spectrographique à un assez grand nombre d'eaux minérales, pour y rechercher les traces de différents métaux (56), a pu déceler le cuivre dans diverses sources, alors que des analyses antérieures ne l'y mentionnaient pas. Par contre, il ne l'a pas reconnu dans des eaux signalées comme cuivreuses, par exemple celles de Bourbon-l'Archambault, Capvern, Saint-Christau (57).

Si l'on envisage la dilution extrême à laquelle le cuivre a été rencontré dans les eaux, on ne saurait méconnaître l'importance des erreurs entraînées par les apports accidentels inhérents au mode de prélèvement ou aux techniques analytiques. Mais il faut aussi considérer les causes d'erreur par lesquelles des traces de cuivre réellement existantes ont pu rester insoupçonnées et qui tiennent, les unes, au défaut de sensibilité des procédés analytiques; les autres, non moins importantes, à la perte de ces traces au cours des manipulations.

Indépendamment du choix des méthodes les plus sensibles, la recherche et le dosage microchimiques du cuivre dans un milieu complexe imposent donc l'obligation d'éviter rigoureusement :

1° Toute contamination par des traces de cuivre d'origine étrangère;

2° Les pertes qui peuvent résulter des opérations d'incinération ou de séparation, préliminaires à la recherche proprement dite.

(55) L. DE LAUNAY, *Recherche, captage et aménagement des sources therminérales*, 1899.

(56) J. BARDET, *Recherches spectrographiques et analytiques sur les eaux minérales françaises*, thèse Paris, 1914.

(57) E. JACQUOT et WILLM, *les eaux minérales de la France*, 1894.

Les causes d'introduction accidentelle de traces de cuivre sont nombreuses :

Ce métal est très difficile à éliminer complètement de la plupart des réactifs. L'eau distillée, qu'on prépare habituellement dans des alambics en cuivre, en renferme des doses atteignant un demi et même 1 milligramme. On le trouve aux mêmes concentrations dans les solutions fournies comme réactifs aux laboratoires : acide chlorhydrique, ammoniacque, etc. En outre, l'eau distillée laisse des traces de cuivre à toutes les substances qui s'obtiennent cristallisées à partir de leurs solutions aqueuses.

Les bains-marie et les appareils de chauffage ordinairement utilisés : becs de Bunsen, rampes à gaz, interviennent également comme sources de contamination. Du cuivre est enlevé par la flamme, non seulement sous forme de particules solides, mais aussi de produits volatils. Parmi ceux-ci, il faut distinguer, en dehors des vapeurs salines telles que celles de chlorure de cuivre, un composé très instable, le cuivre-carbonyle, dont la formation a été démontrée par G. BERTRAND. En se dissociant au contact des parois des récipients, il leur laisse un dépôt de cuivre métallique et joue ainsi un rôle indiscutable dans le transport du métal, des appareils aux produits d'analyse (38).

L'atmosphère des laboratoires contient des vapeurs et des poussières provenant du chauffage des appareils en cuivre; il faut y ajouter les poussières constituées par des particules terreuses et des cendres végétales, dans lesquelles la présence du cuivre est constante.

On voit que pour préserver les produits traités des souillures cuivreuses, il est indispensable de réaliser minutieusement un ensemble de conditions, qu'on peut, sans exagération, comparer à celles qui relèvent de la technique bactériologique.

PURIFICATION DES RÉACTIFS. — *Eau distillée* : On ne peut se servir que d'eau distillée préparée à l'aide de ballons et de réfrigérants en verre. J'ai fait usage d'un appareil distillatoire entièrement construit en Pyrex et comportant entre le ballon et le réfrigérant

(38) G. BERTRAND, *C. R. Acad. des sc.*, t. 177, p. 997, 1923; *Id.*, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 41, 1924

un tube déflegmateur qui empêche l'entraînement du liquide non distillé.

Acides minéraux : L'acide sulfurique chimiquement pur a été seulement employé, après vérification, pour les destructions de matière organique, par voie humide.

Pour toutes les opérations qui nécessitent l'introduction de quantités importantes d'un acide minéral, j'ai préféré l'acide chlorhydrique, aisément purifiable par volatilisation.

L'acide concentré exempt de cuivre a été préparé à partir de l'acide pur commercial, par déplacement du gaz chlorhydrique à l'aide d'acide sulfurique concentré; le gaz est condensé à saturation dans de l'eau distillée exempte de cuivre.

On peut se contenter dans la plupart des cas d'une solution moins riche en acide chlorhydrique, facile à obtenir en grande quantité par distillation : par addition d'eau, on abaisse à 20 p. 100 en poids la concentration de l'acide pur du commerce, et on distille dans un appareil en Pyrex. Le produit distillé possède la même teneur en acide chlorhydrique.

L'acide azotique chimiquement pur a été également rectifié, par redistillation, sur de l'azotate de sodium.

Réactifs cristallisés : Pour la purification des sels employés (acétate de sodium, thiosulfate de sodium, sublimé), on procède par recristallisations successives. Toutefois, en se servant de sels chimiquement purs du commerce, qui d'ailleurs ne sont utilisés qu'en très petites quantités, on peut éviter cette purification, à condition d'introduire dans des essais témoins, effectués comparativement avec les dosages, les mêmes quantités de ces réactifs.

INSTRUMENTS DE CHAUFFAGE. — J'ai conservé, même pour les incinérations, le chauffage au gaz, mais en faisant usage de brûleurs en fonte dans lesquels l'ajutage servant d'injecteur à gaz, généralement en laiton, avait été remplacé par une pièce identique en acier.

Les évaporations au bain-marie ont été effectuées avec un appareil en aluminium, muni de rondelles du même métal.

Enfin, pour isoler des poussières et des vapeurs cuivreuses les produits en expérience, un laboratoire dépourvu d'étuves et d'appareils de chauffage en cuivre a été spécialement affecté à leurs manipulations.

CHAPITRE PREMIER

APPLICATION AUX SUBSTANCES VÉGÉTALES

La recherche et le dosage du cuivre nécessitent une destruction préalable des matières organiques. Le procédé le plus commode, dans le cas des végétaux, est l'incinération. Toutefois, pour celle-ci, on doit observer certaines conditions, sans lesquelles des pertes de cuivre seraient inévitables.

Ces pertes peuvent être dues :

En premier lieu, à la présence dans les cendres, lorsque la calcination est incomplète, d'un résidu de charbon, qui, même en liqueur acide, retient énergiquement du cuivre par adsorption.

Ensuite, à l'entraînement du cuivre par volatilisation. La présence des chlorures alcalins favorise l'élimination du chlorure de cuivre et oblige à ne pas dépasser la température du rouge sombre. La production d'oxyde de carbone intervient également en faisant passer le cuivre à l'état de cuivre-carbonyle, extrêmement volatil (59).

Il importe donc de réaliser une combustion complète, à une température aussi basse que possible, et en évitant le contact prolongé du charbon à brûler avec les matières minérales. Ceci conduit à pratiquer l'incinération en deux ou trois fois, en se conformant à la technique suivante, qui ne diffère pas de celle de GUÉRITHAULT (60).

Après avoir enlevé par lavage à l'eau distillée exempte de cuivre les parcelles de terre qui souillaient la substance soumise à l'analyse, on sèche celle-ci et on la calcine en couche mince, dans des capsules en porcelaine ou en quartz. On veille à ce que la température reste inférieure à celle du rouge sombre.

(59) G. BERTRAND, *loc. cit.*

(60) B. GUÉRITHAULT, *Recherches sur la présence du cuivre chez les végétaux et dans l'organisme humain*, thèse pharm. sup., Paris, 1927.

Les cendres obtenues contiennent une certaine quantité de charbon, qu'il ne faut pas chercher à détruire par un chauffage plus intensif. Après refroidissement, on les additionne d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 (p. 104) et on évapore à sec au bain-marie. Ce traitement, répété une seconde fois, insolubilise la silice. Le résidu, repris par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, est chauffé pendant une dizaine de minutes au bain-marie, puis additionné d'eau distillée bouillante. On sépare le liquide à l'aide d'un petit filtre sans pli, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique à 20 p. 100, puis à l'eau distillée. Après lavage du précipité avec de l'eau distillée bouillante, il ne reste dans le filtre qu'un peu de silice avec le charbon non brûlé laissé par la première incinération.

Le filtre est séché, puis calciné. On retient à nouveau la silice sur un petit filtre et on réunit les liquides filtrés aux précédents. S'il reste encore un peu de charbon dans le dépôt retenu par le filtre, on effectue une troisième incinération, pour arriver, en définitive, à un résidu siliceux exempt de toute trace charbonneuse.

Pour le dosage, l'ensemble des liquides filtrés contient un trop grand excès d'acide chlorhydrique; on l'évapore à siccité au bain-marie, dans une capsule en porcelaine ou en Pyrex.

Sur des résidus obtenus dans ces conditions, à partir de 200 grammes de plante fraîche, ou de 50 grammes de produit lorsqu'il s'agit de végétaux secs (graines), j'ai effectué le dosage sulfoeyanimétrique du cuivre par volumétrie à l'aide de la méthode microchimique que j'ai décrite.

Il suffit de redissoudre ces résidus dans 100 cm³ d'eau distillée. Après addition de 1 à 2 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, on précipite et on dose le cuivre suivant la technique indiquée p. 80.

En dehors du cuivre contenu dans les substances traitées, les seules traces dont on ait à craindre l'introduction sont celles qui peuvent souiller le chlorure de mercure et le thiosulfate de sodium à l'aide desquels s'effectue la précipitation du cuivre. On peut les négliger si l'on procède comparativement à un essai témoin sur un précipité de sulfure de mercure, obtenu avec des quantités de ces réactifs égales à celles qui sont employées pour précipiter le cuivre.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour quelques substances végétales :

	EAU p. 100	CUIVRE (en mg.) par kg. de	
		matière brute	matière desséchée
Epinar 1 (feuilles).....	89,8	1,98	19,4
Oseille »	90,7	2,10	22,6
Cresson »	92,4	1,90	25,0
Radis (racines).....	94,1	2,70	45,9
Carotte »	88,0	2,75	22,9
Pomme de terre (tubercules) ..	74,8	1,65	6,5
Pois verts (graines).....	90,2	4,50	4,6
— (gousses).....	85,4	7,60	5,2
Blé (graine).....	14,1	5,8	6,8
Farine de blé.....	13,6	4,9	5,7
Riz (Paddy).....	12,8	4,1	4,7
Riz décortiqué	12,4	4,45	5,1
Mais (graines)	13,1	3,0	5,8
Avoine »	14,0	7,6	8,8
Luzerne »	12,4	9,5	10,8
Lin »	8,0	13,1	14,2
Moutarde »	8,7	8,6	9,4
Arachide »	6,4	10,8	11,5
Amande »	7,3	13,4	14,4
Noisette »	7,1	17,6	18,7
Café vert »	9,0	7,2	7,9

Le tableau suivant donne, pour certaines de ces substances les quantités de cuivre rapportées dans des travaux contemporains. en particulier ceux de LEHMANN (61) (en laissant de côté les résultats relatifs à des plantes cultivées sur des terrains riches en cuivre), de FLEURANT et LEVI (62), de MAQUENNE et DEMOUSSY (63) et de GUÉRITHAULT (64).

(61) LEHMANN, *Arch. für Hygiene*, t. 24, p. 1-18-72, 1895; Id., *ibid.*, t. 27, p. 1, 1896; Id., *ibid.*, t. 30, p. 250, 1897.

(62) FLEURANT et LEVI, *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 27, p. 440-441, 1920.

(63) MAQUENNE et DEMOUSSY, *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 27, p. 266, 1920.

(64) GUÉRITHAULT, *loc. cit.*

	LEHMANN — Cuivre en mg. p. kg. de produit séché à l'air	FLEURANT ET LEVI — Cuivre en mg. p. kg. de produit sec	MAQUENNE ET DEMOUSSY — Cuivre en mg. p. kg. de produit sec (*)	GUERITHAUL — Cuivre en mg. p. kg. de produit sec (*)
Epinard	»	»	19	18,3
Oseille	»	»	»	27,5
Cresson	»	»	»	18,2
Radis	»	»	»	52,7
Carotte	»	8	11	17,6
Pomme de terre	1,75 à 2,8	6	4 à 6	7,7
Pois verts (graines)	9	2	»	7,2
— (gousses)	»	3	»	»
Blé	4 à 10,8	2 à 11,4	4,5	7,2*
Riz	1,6 à 6,3	»	»	6,4*
Maïs	4,4	7,4	»	6,8*
Avoine	10,3	»	»	17,1*
Amande	»	»	»	14 ⁶³
Noisette	»	»	»	12 ⁶³

(*) Les résultats marqués d'un astérisque sont relatifs à des graines non complètement desséchées à l'étuve.

ACCUMULATION DU CUIVRE DANS LES TÉGUMENTS DE CERTAINES GRAINES.

On possède peu de documents concernant la répartition du cuivre dans les différentes parties de la plante. Cependant, diverses analyses effectuées sur des graines de quelques espèces végétales tendent à montrer qu'il est contenu à des concentrations inégales dans l'amande et dans les téguments.

DUCLAUX a observé des différences importantes entre les proportions de cuivre contenues dans le Cacao et la pellicule qui enveloppe l'amande de cette graine. Le cuivre serait surtout localisé dans la pellicule (63) :

Cacao	9 à 40 mg. p. kg.
Pellicule de l'amande	35 à 250 mg. p. kg.

(63) DUCLAUX, *Bull. Soc. chim.*, t. 16, p. 33, 1871, et *Encycl. chim. de Frémy*, t. IX.

Des analyses comparatives montrent que le cuivre existe en concentration beaucoup plus élevée dans le grain de Blé que dans la farine privée des parties périphériques de la graine. Les premières expériences, dues à SARZEAU (66), ont conduit leur auteur à conclure que la plus grande partie du métal est contenu dans les éléments du son.

Ces différences ont été confirmées par DONNY (67), GALIPPE (68), et plus récemment par GUÉRITHAULT (69). Les recherches effectuées par ce dernier dans le Blé et dans les produits de sa mouture font apparaître dans le grain des teneurs en cuivre très inégales : le germe en renferme beaucoup plus que le grain total (53 mg. 8 au lieu de 6 mg. 8). Dans la farine à 74 p. 100, qui correspond presque exclusivement à l'albumen, la quantité de cuivre, dans 1 kilogramme de matière sèche, n'est que de 2 mg. 27; le métal se concentre dans les fractions qui constituent le résidu de l'extraction : farine troisième (13 mg. 3), remoulages (28 mg. 6), bâtarde (17 mg. 7), recoupettes (12 mg. 9), gros son (19 mg. 9). Elles renferment en abondance les parties périphériques et semi-périphériques du grain, ainsi que le germe réparti surtout par la mouture dans la farine troisième, les remoulages et les bâtarde.

Quelques analyses faites par MAQUENNE et DEMOUSSY (70) tendraient, par contre, à démontrer que certaines graines décortiquées renferment plus de cuivre que leurs téguments et que les parties du fruit qui leur sont extérieures. Chez les Légumineuses arrivées à maturité, ils ont trouvé plus de cuivre dans la graine que dans la gousse; en outre, les téguments seraient la partie de la graine la moins riche en cuivre.

Fève :

Grains décortiqués.....	44 mg. p. kg.
Téguments	3,3

Haricot d'Espagne :

Grains décortiqués.....	3,5 —
Téguments	3 —

(66) SARZEAU, *Journ. de Pharm. et des sc. access.*, 2^e sér., t. 46, p. 505, 1830

(67) DONNY, *C. R. Acad. des sc.*, t. 47, p. 562, 1858.

(68) GALIPPE, *C. R. Soc. de biol.*, p. 243, 1883.

(69) GUÉRITHAULT, *loc. cit.*

(70) MAQUENNE et DEMOUSSY, *loc. cit.*

Ricin :

Grains décortiqués	9 mg. p. kg.
Téguments	8 —

L'étude de quelques graines, au point de vue de la distribution du cuivre, m'a donné les résultats suivants :

Cacaos. — Sans trouver des chiffres aussi élevés que la teneur maximum indiquée par DUCLAUX (250 milligrammes par kilo de téguments), j'ai constaté sur quatre échantillons d'origines différentes que le cuivre est en plus grande quantité dans les téguments que dans l'amande. Toutefois, si l'on rapporte les résultats à la matière sèche dégraissée, après avoir dosé la proportion de matière grasse contenue dans l'amande, les richesses en cuivre des téguments et de l'amande tendent à s'égaliser dans les échantillons I et IV. On ne trouve de teneurs nettement supérieures dans les téguments que pour les échantillons II et III.

Les dosages ont été effectués volumétriquement sur 10 grammes de produit pour les téguments, 50 grammes pour les amandes.

	EAU p. 100	MAT. GRASSE p. 100.	CUIVRE (en mg.) PAR kg. DE MATIÈRE		
			brute	sèche	sèche et dégraissée
I. — <i>Cacao de San-Tomé vert :</i>					
Téguments	8,6	»	28,3	30,8	30,8
Amande	3,96	47,4	14,9	15,5	30,6
II. — <i>Cacao Caraque :</i>					
Téguments	8,8	»	31,2	34,2	34,2
Amande	5,9	45,6	8,8	9,4	17,0
III. — <i>Cacao du Gabon :</i>					
Téguments	11,8	»	21,9	24,8	24,8
Amande	3,6	42,9	4,8	5,0	10,3
IV. — <i>Cacao de la Guade- loupe :</i>					
Téguments	10,7	»	29,1	32,5	32,5
Amande	5,2	46,6	16,4	17,3	31,7

Cafés verts. — L'analyse de quelques Cafés *parchés*, c'est-à-dire munis de leur endocarpe parcheminé, indique également, dans la parche une teneur supérieure à celle de l'amande, sans que la disproportion soit aussi élevée que dans certains Cacaos. D'ailleurs, en tenant compte de la présence de 12 à 15 p. 100 de matière grasse dans la graine privée de son endocarpe, on trouverait pour la matière dégraissée des concentrations en cuivre, qui approchent de celles de cet endocarpe tout en leur restant inférieures.

Dans les parches, le dosage du cuivre n'a pu être effectué que colorimétriquement sur 5 à 10 grammes de produit. Seuls les résultats relatifs aux grains décortiqués ont été obtenus par volumétrie sur des prises d'essai de 50 grammes (71).

	EAU p. 100	CUIVRE en mg. par kg. de	
		Matière brute.	Matière desséchée.
I. <i>Café de Guekoué</i> (Côte d'Ivoire) :			
Parche (endocarpe) .	8,9	4,2	4,6
Amande	3,6	3,5	3,7
II. <i>Café du Kissi</i> (Guinée française) :			
Parche	8,1	7,9	8,6
Amande	9,4	3,1	3,6
III. <i>Café du Congo</i> :			
Parche	6,8	15,3	16,4
Amande	9,0	9,7	10,8
IV. <i>Café de Libéria</i> :			
Parche	9,5	7,1	7,8
Amande	9,8	5,7	6,3

(71) Les échantillons de Cacao et de Café étudiés dans ce travail m'ont été aimablement fournis par M. le Professeur BELLÉ, auquel je suis heureux d'exprimer mes bien vifs remerciements.

Amande et Noisette. — La teneur en cuivre n'est supérieure dans les téguments que si les résultats, pour la graine décortiquée, sont rapportés à la matière brute ou seulement desséchée. Mais les différences observées ne sont qu'apparentes, car, dans la graine mondée de ses téguments, séchée et déshuillée, la proportion de cuivre diffère peu de celle qu'on trouve dans ces derniers, desséchés.

Les dosages n'ont été effectués par volumétrie que pour les graines décortiquées; pour les téguments, ils ont été faits par colorimétrie sur 2 grammes de produit :

	EAU	MAT. GRASSE	CUIVRE (en mg.) PAR kg. DE MATIÈRE		
			brute	sèche	sèche et dégraissée
	p. 100	p. 100			
<i>Amande :</i>					
Téguments.....	6,9	»	24,6	26,4	26,4
Amande.....	7,6	47,3	12,5	13,5	27,7
<i>Noisette :</i>					
Téguments.....	5,9	»	32,8	34,9	34,9
Amande.....	7,2	51,0	14,2	15,3	33,9

C'est dans l'Arachide que j'ai constaté une accumulation du cuivre particulièrement intense dans les téguments de la graine.

La gousse est la partie du fruit qui en renferme le moins, mais la pellicule qui enveloppe l'amande en contient une proportion très élevée par rapport à celle qui existe dans l'amande. J'ai pu effectuer les dosages par volumétrie sur 5 grammes seulement de téguments. Pour la gousse et l'amande, les dosages portaient sur 50 grammes de ces produits. Même en rapportant les résultats, dans le cas de l'amande, à la substance déshuillée, la disproportion dépasse de beaucoup celle qu'on observe avec les autres graines :

	EAU	MATIÈRE GRASSE	CUIVRE (en mg.) PAR kg. DE MATIÈRE		
			brute	sèche	sèche et dégraissée
	p. 100	p. 100			
I. Gousse.....	10,3	»	3,9	4,4	4,4
Téguments.....	12,9	»	79,4	90,8	90,8
Amande.....	7,2	42,4	7,4	7,9	14,2
II. Gousse.....	10,4	»	3,5	3,9	3,9
Téguments.....	13,2	»	122,5	141,4	141,4
Amande.....	8,0	40,7	9,6	10,4	18,7
III. Gousse.....	10,5	»	4,4	4,6	4,6
Téguments.....	12,4	»	114,6	130,8	130,8
Amande.....	7,9	44,5	8,4	9,1	17,6
IV. Gousse.....	9,8	»	3,9	4,3	4,3
Téguments.....	12,9	»	98,5	113,4	113,4
Amande.....	7,5	41,0	11,4	12,0	21,6

On peut dire que la présence du cuivre dans les plantes a été seulement démontrée; mais sa signification reste mystérieuse, et on n'a formulé que des hypothèses à son sujet. Résulte-t-elle simplement d'une diffusion dans la plante, du cuivre contenu dans la terre arable, et qui passe nécessairement dans les sucS végétaux, ou répond-elle à un besoin physiologique auquel le cuivre viendrait pourvoir en exerçant quelque action catalytique? Il est possible qu'en constatant son accumulation dans certains tissus, notamment dans les téguments de la graine, on soulève un des côtés de ce problème de physiologie végétale.

CHAPITRE II

APPLICATION AUX SUBSTANCES ANIMALES

L'incinération, qui est le moyen de minéralisation le plus commode pour les plantes, est difficilement praticable avec les produits animaux. Les carbonates alcalins contenus dans les cendres végétales et qui favorisent la disparition du charbon ne sont produits qu'en quantité insignifiante par la calcination des tissus animaux; celle-ci donne un charbon volumineux, d'autant plus difficile à détruire complètement que la masse de matière à traiter est plus abondante. Une contre-indication à son emploi tient aussi à la présence d'un taux élevé de chlorures alcalins et, par conséquent, au risque de volatilisation du cuivre sous forme de chlorure.

La destruction nitro-sulfurique a de son côté l'inconvénient de laisser, en fin d'opération, un excès d'acide sulfurique qui oblige, pour que la précipitation du cuivre à l'état de sulfure ne soit pas faite en liqueur trop acide, soit à amener le produit résiduel à une dilution relativement considérable, soit à neutraliser la plus grande partie de cet excès.

J'ai obtenu des résultats satisfaisants en adoptant la méthode mixte utilisée par FONTES et THIVOLLE (72) pour le microdosage du fer dans les tissus, et dans laquelle interviennent successivement comme agents de destruction l'acide azotique et la magnésie.

Elle comporte d'abord l'attaque de la substance par l'acide azotique, telle qu'on la réalise dans le premier temps du procédé de destruction nitro-sulfurique de DENIGÈS (73). Les chlorures se trouvent éliminés. L'addition d'un peu de magnésie au liquide permet, après évaporation, d'incinérer rapidement la matière

(72) FONTES et THIVOLLE, *Bull. Soc. de chim. biol.*, t. 5, p. 782, 1923.

(73) G. DENIGÈS, L. CHELLE et A. LABAT, *Précis de chimie analytique*, 6^e éd., t. I, p. 364.

restante. On s'adresse donc, pour atteindre la destruction complète, au procédé à l'oxyde ou à l'azotate de magnésium, étudié sous différentes formes par MONTHULÉ (74), GENEUIL (75) et KOHN-ABREST (76).

1. — Quand la quantité de matière à détruire ne dépasse pas 50 grammes, on opère en une seule fois, comme l'indiquent FONTES et THIVOLLE. La prise d'essai est introduite dans un ballon en Pyrex de 150 cm³ si elle n'est pas supérieure à 10 grammes, de 250 cm³ si elle est plus importante. On verse un poids égal d'acide azotique concentré et rendu exempt de cuivre par redistillation. On peut ajouter 1 à 2 cm³ d'eau oxygénée à 10 volumes, qui, en oxydant les vapeurs nitreuses, empêche la formation de mousses abondantes, susceptibles, au début, de chasser le liquide du ballon.

On chauffe doucement, en agitant jusqu'à complète dissolution, ce qui ne demande pas plus de quelques minutes. Dans le mélange refroidi, on fait dissoudre 1 gramme de magnésie et on chauffe modérément en évitant toute surchauffe du ballon. Le mélange ne tarde pas à se dessécher; la masse charbonne, puis entre en ignition et dégage d'abondantes vapeurs nitreuses; il reste comme résidu des cendres qui contiennent encore du charbon non brûlé. On l'élimine en une ou plusieurs fois par oxydation avec de l'acide azotique. Dans le ballon refroidi, il suffit de verser quelques centimètres cubes de cet acide et de chauffer jusqu'à sec tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Finalement, il reste des cendres complètement blanches, solubles intégralement dans l'acide chlorhydrique.

2. — J'ai adapté sans difficulté ce procédé à des matières premières ne renfermant que de très faibles teneurs en cuivre, et pour lesquelles le dosage nécessite des quantités supérieures à 50 grammes.

200 grammes de substance, divisée en fragments, aux ciseaux ou au scalpel, sont introduits dans un ballon en Pyrex de 2 litres avec le même poids d'acide azotique concentré et redistillé. On

(74) MONTHULÉ, *Presse médicale*, 10 déc. 1902, et *Bull. des sc. pharm.*, t. 8, p. 29, 1903.

(75) GENEUIL, thèse Pharmacie, Bordeaux, 1904.

(76) KOHN-ABREST, *C. R. Acad. des sc.*, t. 171, p. 1179, 1920.

chauffe modérément jusqu'à désagrégation complète de la masse. Quand ce résultat est atteint, on étend le liquide de son volume d'eau distillée exempte de cuivre, et, après une ébullition d'une dizaine de minutes, on fait refroidir le ballon.

On sépare le liquide des graisses surnageantes par siphonage (l'emploi de substances filtrantes, toujours susceptibles de céder des traces de cuivre ou d'en adsorber, est à éviter) et on le recueille dans un ballon en Pyrex de 1 litre. Pour arriver à recueillir en totalité le liquide qui imprègne le résidu graisseux, on traite une première fois celui-ci à l'eau distillée bouillante, et après refroidissement, on procède à un nouveau siphonage. On fait encore deux ou trois lavages à l'eau distillée.

Le mélange de tous les liquides ainsi décantés est réduit par ébullition à environ 200 cm³. On y fait dissoudre 2 g. 50 de magnésie.

On termine l'opération en faisant passer le liquide concentré dans un ballon en Pyrex de 250 cm³, par fractions successives ne dépassant pas 50 cm³. Chacune est chauffée jusqu'à sec, dans les conditions précédemment indiquées; enfin, on entraîne les dernières traces du liquide à traiter par des lavages à l'acide azotique concentré et on poursuit la destruction jusqu'à obtention de cendres non charbonneuses.

Les cendres qui constituent le résidu de la destruction sont dissoutes dans de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 rendu exempt de cuivre par distillation. On verse la solution dans une capsule en Pyrex; le ballon est lavé à plusieurs reprises à l'acide chlorhydrique, que l'on verse ensuite dans la capsule. Le tout est évaporé à sec au bain-marie de façon à éliminer complètement les produits nitreux.

On a un résidu qui ne contient, en dehors des matières minérales de la substance traitée, que le chlorure de magnésium répondant à la magnésie mise en œuvre. Cette addition n'apporte aucune gêne pour les opérations ultérieures. Elle risque seulement d'avoir introduit des traces de cuivre au cas où la magnésie en contiendrait. Il faut donc vérifier sa pureté, mais il est inutile de procéder pour cela à une recherche spéciale.

Il suffit en effet de déterminer en bloc les traces éventuellement contenues dans le sublimé et le thiosulfate de sodium qui servent

à la précipitation du cuivre et dans la magnésie employée comme agent de précipitation, en effectuant un essai témoin sur des quantités de ces divers réactifs, égales à celles qui interviennent dans le dosage du cuivre. Pour cet essai, on produit au moyen du sublimé et du thiosulfate, un précipité de sulfure de mercure, dans une solution chlorhydrique contenant la magnésie.

En employant la méthode déjà suivie pour doser le cuivre dans les substances végétales, j'ai obtenu les résultats suivants :

	QUANTITÉ DE MATIÈRE TRAITÉE	EAU p. 100	CUIVRE (en mg.) PAR kg. DE	
			matière brute	matière sèche
Viande de Bœuf.....	200 g.	73,0	4,9	19,6
Foie de Bœuf	200 —	71,4	3,8	13,3
Lait de Vache	200 cm ³		0,35	
Lait de Vache.....	300 —		0,52	

Les deux premiers concordent avec les chiffres qui sont généralement admis, en particulier ceux de LEHMANN (77) et de GUÉRITHAULT (78) :

Foie de Bœuf, 2 mg. 8 à 3 mg. 5 par kg. de matière fraîche (LEHMANN).

Viande de Bœuf, 4 mg. 4 par kg. de matière fraîche (LEHMANN).

Viande de Bœuf, 2 mg. 1 par kg. de matière fraîche (GUÉRITHAULT).

Dans le lait, les résultats des divers auteurs semblent faire ressortir que la teneur en cuivre est sujette à des écarts importants, que n'expliqueraient pas les différences entre les quantités de cuivre ingérées par les animaux. En effet, d'après les expériences d'ELVEHJEM, STEENBOCK et HART (79), le taux de cuivre contenu dans

(77) LEHMANN, *loc. cit.*

(78) GUÉRITHAULT, *loc. cit.*

(79) C. A. ELVEHJEM, H. STEENBOCK et E. B. HART, *Journ. biol. Chem.*, t. 83, p. 21, 1929.

le lait n'augmenterait pas quand on ajoute à la ration cinq à dix fois plus de cuivre qu'elle n'en contient normalement.

Voici quelques chiffres relevés, pour le lait de Vache, dans les travaux contemporains :

- 0 mg. 25 et 0 mg. 5 (LEHMANN);
- 1 mg. 4 (FLEURANT et LEVI) (80);
- 0 mg. 4, 0 mg. 45, 0 mg. 6 (GUÉRITHAULT);
- 0 mg. 55 (HESS, SUPPLEE et BELLIS) (81);
- 0 mg. 15 (ELVEHJEM, STEENBOCK et HART);
- 0 mg. 15 à 0 mg. 2 (ZONDEK et BAUDMANN) (82).

J'ai évalué également le cuivre contenu dans le sang et les tissus d'Invertébrés, en particulier de quelques animaux à hémocyanine : Tourteau, Escargot, Limace, Moule.

Pour le Tourteau, l'Escargot et la Moule, on relève les chiffres suivants, indiqués par Raphaël DUBOIS (83) et par DHÉRÉ (84) :

- Tourteau : 35 à 135 mg. de cuivre par litre de
sang frais..... (DHÉRÉ).
- Escargot (corps) : 61 mg. 1 par kg. de matière
fraîche (R. DUBOIS).
- Escargot (sang) : 243 mg. 9 par litre (R. DUBOIS).
- Escargot (sang) : 75 à 125 mg. par litre..... (DHÉRÉ).
- Moule (corps) : 32 mg. 4 par kg. de matière
fraîche (R. DUBOIS).

Dans la Sangsue, Raphaël DUBOIS ne mentionne que la présence de *traces* de cuivre.

(80) FLEURANT et LEVI, *loc. cit.*

(81) A. F. HESS, G. C. SUPPLEE et B. BELLIS, *Journ. biol. Chem.*, t. 57, p. 725, 1923.

(82) S. G. ZONDEK et M. BAUDMANN, *Klin. Wochenschr.*, t. 10, p. 1529, 1931.

(83) R. DUBOIS, *C. R. Soc. biol.*, p. 392, 1900.

(84) Ch. DHÉRÉ, *C. R. Soc. biol.*, p. 456 et 458, 1900.

Les résultats de mes expériences sont les suivants :

	QUAN- TITÉ DE MATIÈRE TRAITÉE	EAU p. 100	CUIVRE (en mg.) PAR kg. DE	
			matière brute	matière sèche
<i>Tourteau :</i>				
Muscle.....	50 g.	»	5,4	»
Hépatopanréas	25 —	»	9,2	»
Glande génitale.....	45 —	»	6,7	»
Branchies... ..	45 —	»	7,3	»
Sang	46 cm ³	»	59,6	»
<i>Escargot :</i>				
Corps (sans la coquille)....	44 g.	81,4	56,4	298,4
Sang	4 cm ³	»	68,4	»
Sang	3,5	»	84,9	»
<i>Limace :</i>				
Corps.....	20 g.	83,6	46,8	403,4
<i>Moule :</i>				
(Sans les valves)	20 g.	80,9	41,0	244,5
<i>Ver de terre</i>	90 g.	78,2	4,6	7,3
<i>Sangsue</i>	50 g.	»	0,4	»
			(dosage col*)	

CHAPITRE III

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES VINS

La détermination sulfoeyanimétrique du cuivre s'applique aisément aux matières alimentaires : conserves, vins et boissons fermentées. Je l'ai expérimentée pour les vins, dans lesquels elle permet un dosage précis des petites quantités de cuivre qui s'y trouvent contenues, sur des prises d'essai ne dépassant pas 250 cm³.

La technique à employer pour la séparation du cuivre ne comporte aucune difficulté, car elle ne nécessite pas la destruction préalable des matières organiques du vin. Des analyses faites comparativement sur ce liquide et sur son résidu minéral m'ont en effet donné des résultats très concordants.

La précipitation du cuivre sous forme de sulfure peut donc être effectuée directement sur le vin. Elle demande seulement une addition d'acide chlorhydrique en quantité supérieure à celle qui serait suffisante si la solution ne renfermait que des éléments minéraux. Un excès d'acidité rend en effet plus facile la floculation du précipité de sulfures, qui tendrait sans cet excès à rester colloïdal.

On peut opérer sur 250 cm³ de vin; on les additionne de 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ou de 10 cm³ d'acide à 20 p. 100 exempts de cuivre (p. 104), puis de 40 cm³ de solution de sublimé à 1 centigramme de mercure par cm³. Dans le liquide porté à l'ébullition, on verse peu à peu 5 cm³ de solution au 1/10 de thio-sulfate de sodium. L'ébullition est maintenue jusqu'à ce que le précipité de sulfures s'agglomère. Ce résultat est généralement atteint au bout de quinze à vingt minutes. Toutefois, si l'état colloïdal persistait, ce qui a lieu principalement avec les vins fortement sucrés, il suffirait, pour le faire cesser, de faire tomber peu à peu dans le liquide retiré du feu 1 gramme de chlorure de sodium pur,

finement pulvérisé. On prolonge ensuite l'ébullition jusqu'à ce que le précipité soit rassemblé. Il ne reste plus alors qu'à le séparer et à le traiter pour y doser le cuivre, suivant la méthode générale (p. 81).

Si l'on ne dispose pas d'une quantité suffisante d'échantillon pour un dosage volumétrique, la détermination du cuivre peut être faite par colorimétrie, en partant de prises d'essai variables suivant le procédé auquel on s'adresse.

Il suffit de 50 cm³. de vin pour apprécier quantitativement le cuivre passé en solution chloroformique sous forme de sulfocyanate complexe en présence de pyridine. Le dosage peut se faire après précipitation du cuivre dans les mêmes conditions que précédemment, ou sur les cendres obtenues en chauffant au-dessous de la température du rouge sombre l'extrait sec laissé par l'évaporation de la prise d'essai.

On traite ces cendres par 1 à 2 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100; après évaporation au bain-marie, on dissout le résidu dans 5 cm³ d'eau distillée exempte de cuivre; on transvase le liquide dans un tube à centrifuger; on achève d'y entraîner les dernières traces de solution, en faisant successivement deux lavages avec 2 cm³ 5 d'eau distillée. L'ensemble des liquides est mélangé avec 1 cm³ de pyridine et on centrifuge. Cette opération a pour but d'éliminer le fer à l'état d'hydroxyde, et dont la présence empêcherait d'apprécier la coloration du liquide chloroformique.

Le liquide centrifugé est versé dans une petite ampoule à décan-tation; on lave en deux fois le tube avec 5 cm³ d'eau distillée, qu'on fait passer dans l'ampoule après centrifugation.

Le cuivre est transformé en sulfocyanate complexe par addition de 1 cm³ de solution de sulfocyanate d'ammonium au 1/5, et on agite le mélange avec 2 cm³ de chloroforme.

Dans une ampoule semblable à la première par sa contenance et par le diamètre de la partie allongée qui surmonte le robinet, on mélange 10 cm³ d'eau distillée, 1 cm³ de pyridine et 1 cm³ de la solution de sulfocyanate d'ammonium. On ajoute 2 cm³ de chloroforme, puis, par fractions de 0 cm³ 5 et en agitant après chaque addition, une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 0 mg. 01 de cuivre par centimètre cube. On s'arrête quand le chloroforme se sépare avec une coloration sensiblement identique en intensité à celle du chloroforme de la première ampoule. Soit n le volume

en centimètres cubes de solution cuivrique qu'il a fallu employer pour réaliser l'égalité des teintes; ce même nombre exprime en centièmes de milligramme la quantité de cuivre contenue dans la prise d'essai. En multipliant par 20, on a la quantité contenue dans 1 litre de vin, soit $\frac{n}{5}$ milligramme.

La détermination de la teneur en cuivre des échantillons suivants a été faite au moyen du procédé volumétrique. Pour chacun d'eux, deux dosages ont été effectués sur deux prises d'essai distinctes : l'une de 250 cm³, l'autre de 350 cm³.

Voici les résultats obtenus :

	CUIVRE en millig. par litre.		
	1. — Dosage sur 250 cm ³	2. — Dosage sur 350 cm ³	Moyenne.
I. Saint-Émilion.....	1.04	1.09	1.07
II. Léognan.....	1.38	1.40	1.39
III. Saint-Émilion.....	0.56	0.52	0.54
IV. Sauternes.....	1.48	1.49	1.49
V. Graves.....	1.20	1.16	1.18
VI. Loupiac... ..	1.78	1.78	1.78
VII. Sauternes.....	1.52	1.54	1.53

Le dosage du cuivre par colorimétrie, sur 50 cm³ des échantillons I et II, a donné des résultats concordant d'une manière très satisfaisante avec ceux du procédé volumétrique.

Ainsi, pour le premier (Saint-Émilion), il a fallu pour égaliser les teintes des liquides chloroformiques 5 cm³ de solution cuivrique à 0 mg. 01 par cm³, ce qui conduit à une teneur en cuivre de 1 milligramme par litre au lieu de 1 mg. 07.

Dans le cas de l'échantillon II (Léognan), l'égalité de teintes n'est pas tout à fait atteinte avec 7 cm³ de la solution cuivrique, tandis que 7 cm³ 5 fournissent une coloration plus intense que celle qui correspond au cuivre de la prise d'essai. En prenant le chiffre moyen, la quantité de cuivre trouvée pour 1 litre de vin est $\frac{7,25}{5}$, soit 1 mg. 45, alors que le dosage volumétrique indiquait 1 mg. 39.

CHAPITRE IV

RECHERCHES SUR LA PRESENCE DU CUIVRE DANS LES EAUX

Les méthodes spectroscopiques se sont montrées jusqu'ici supérieures à l'analyse chimique pour la recherche du cuivre dans les eaux, et ce métal n'a encore été décelé chimiquement que dans un petit nombre d'entre elles.

Sa présence, constatée en 1850 par MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAUD dans divers Fucus⁽⁸⁵⁾, ensuite par FORCHAMMER dans les concrétions calcaires d'animaux marins et les cendres de Varechs⁽⁸⁶⁾, ne fut démontrée qu'en 1879 dans l'eau de la mer par DIEULAFAIT, qui le caractérisa par son spectre dans les eaux-mères des marais salants et plus tard dans les matières des fonds océaniques⁽⁸⁷⁾.

Bien que le cuivre ait été trouvé dans quelques sources⁽⁸⁸⁾, Elie DE BEAUMONT, dans son mémoire sur les émanations volcaniques et métallifères regarde comme douteuse sa présence dans les eaux minérales⁽⁸⁹⁾.

JACQUOT et WILLM le rangent cependant au nombre des « éléments assez fréquents, mais peu abondants », qui se rencontrent dans les eaux minérales⁽⁹⁰⁾. A vrai dire, ils ne le mentionnent qu'exceptionnellement dans la foule de documents analytiques rassemblés dans leur ouvrage, puisqu'on ne l'y trouve signalé qu'à

(85) MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAUD, *Ann. chim. et phys.*, 3^e sér., t. 28, p. 429, 1850.

(86) FORCHAMMER, *Philos. Transact.*, t. 433, p. 203, 1865.

(87) DIEULAFAIT, *Ann. chim. et phys.*, t. 48, p. 349, 1879; Id., *C. R. Acad. des Sc.*, t. 401, p. 1297, 1885.

(88) DAUBRÉE, *Les eaux souterraines à l'époque actuelle*, t. II, p. 34, Paris, 1883.

(89) Elie DE BEAUMONT, *Bull. soc. géol. de France*, 2^e sér., t. 4, 1846-1847.

(90) E. JACQUOT et WILLM, *Les eaux minérales de la France* p. 46, Paris, 1894.

Bourbon-l'Archambault, Lamalou, Luxeuil, Bourbonne-les-Bains, Luchon, Capvern, Le Boulou, Aulus et Saint-Christau.

Par l'analyse spectrographique, BARDET est parvenu à identifier un certain nombre d'éléments qui entrent dans la minéralisation secondaire des eaux thermales, et parmi eux le cuivre, beaucoup moins rare qu'on ne le supposait antérieurement. Il a enregistré les raies spectrales de ce métal dans les eaux de 21 sources, sur 48 examinées (91). Toutefois, les traces de cuivre, dont l'existence est révélée par les spectrogrammes, seraient indosables dans la plupart de ces eaux et inaccessibles aux moyens d'investigation chimiques.

On ne possède que fort peu de renseignements concernant la présence du cuivre dans les eaux douces. Il a cependant été trouvé et évalué par MAQUENNE et DEMOUSSY dans l'eau de la Seine à la concentration de 0 mg. 12 par litre, et dans une eau de source, qui en contiendrait 0 mg. 006 (92).

J'ai entrepris la recherche et la détermination quantitative du cuivre dans les eaux douces, l'eau de la mer et un certain nombre d'eaux minérales, m'adressant de préférence, pour ces dernières, à des sources dans lesquelles il n'avait pas encore été soupçonné.

Les analyses n'ont porté, bien entendu, que sur des eaux susceptibles d'être prélevées en dehors de toute contamination par le cuivre, métal fréquemment employé pour les tuyaux et le matériel d'embouteillage habituel. Les prélèvements ont eu lieu, soit à l'émergence, soit dans des vasques ou des bassins ne comportant aucune partie en cuivre et recevant l'eau du griffon par une canalisation faite d'un autre métal ou par une conduite en poterie. Pour le remplissage, la veine liquide a été reçue directement dans les bouteilles ou bonbonnes, ou bien ces récipients ont été immergés dans l'eau; souvent, on a procédé par siphonage, à l'aide de tubes en verre ou en caoutchouc (93).

(91) BARDET *Recherches spectrographiques et analytiques sur les eaux minérales françaises*, thèse Paris, 1914.

(92) MAQUENNE et DEMOUSSY, *Bull. Soc. chim.*, 4^e sér., t. 27, p. 266, 1920.

(93) Il m'est très agréable d'exprimer mes biens sincères remerciements aux Directeurs des Stations thermales qui m'ont gracieusement fourni les matériaux nécessaires pour ce travail, aux Directeurs des Services des Eaux, aux propriétaires de sources privées qui se sont obligeamment prêtés aux prises d'échantillons, enfin à toutes les personnes qui, lorsque je n'ai pu

Techniques employées.

Les quantités d'eau nécessaires en vue du dosage volumétrique du cuivre sont en général de 50 à 100 litres.

Pour le traitement préliminaire à l'analyse proprement dite, on est guidé, dans le choix des techniques, par les considérations suivantes :

Il ne faut pas perdre de vue que la valeur des résultats est compromise autant par les causes d'introduction de traces de cuivre que par celles qui sont de nature à occasionner des pertes. Aussi importe-t-il de limiter le nombre des réactifs et de *ne faire usage que de ceux dans lesquels les traces de cuivre ont pu être rigoureusement éliminées* (eau distillée, acides redistillés dans des appareils en Pyrex) (p. 104). On doit également restreindre le nombre des séparations analytiques et éviter le plus possible les opérations telles que la filtration, susceptibles d'entraîner des erreurs par perte.

Comme mode de concentration, l'évaporation au bain-marie a l'inconvénient d'exiger un temps très long, pendant lequel l'eau reste exposée aux poussières. Il est préférable de recourir à l'ébullition dans des ballons en Pyrex. En réalisant celle-ci en milieu neutre ou très faiblement chlorhydrique, on évite la précipitation de la chaux et de la magnésie sous formes de carbonates, on a seulement, en fin d'opération, un dépôt constitué par un peu de silice et éventuellement du sulfate de calcium.

Le mode opératoire suivant est celui que j'ai suivi dans la plupart des cas pour le dosage volumétrique du cuivre; il n'a dû être modifié que pour les eaux sulfatées calciques et les eaux fortement chlorurées.

A. — EAUX DOUCES OU FAIBLEMENT MINÉRALISÉES, EAUX SULFURÉES, ETC.

a) *Concentration.* — On évalue d'abord l'alcalinité de l'eau à traiter en se servant, comme indicateur, d'alizarine-sulfonate de

procéder moi-même aux prélèvements, ont mis la plus grande complaisance à en assurer l'exécution : M^{me} BLANQUET, professeur à l'Ecole de médecine et directeur du Laboratoire d'hydrologie de Clermont-Ferrand; M. le pharmacien-commandant MASSY, M. le docteur GIRARD, assistant à la Faculté de médecine; M. le docteur LESCOEUR, directeur du Laboratoire de recherches de la Compagnie Fermière de Vichy, M. LAPORTE, pharmacien à Arcachon, et mes collaborateurs, MM. MESSNARD et DAVID, préparateurs à la Faculté de médecine.

sodium, dont le virage n'est pas influencé par l'acide carbonique des carbonates alcalins et alcalino-terreux. On ajoute 1 goutte de solution aqueuse à 1 p. 100 de cette substance à 1 litre d'eau et on mesure la quantité d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 nécessaire pour faire passer la teinte du rose au jaune paille.

L'eau, neutralisée au moyen d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, est évaporée dans un ballon en Pyrex de 5 litres et réduite à 2 litres environ. On est obligé, pour éviter la surchauffe des parois du récipient, de terminer l'opération dans un ballon de 1 litre. On y introduit peu à peu le liquide déjà concentré ainsi que les produits de lavage du premier ballon à l'eau distillée. Le volume de liquide est réduit par évaporation à 250 cm³ environ.

On verse 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100. Après quelques minutes d'ébullition, on mélange avec un volume d'eau distillée sensiblement égal à celui du liquide et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. On a alors un dépôt floconneux de silice surmonté d'un liquide clair contenant encore de la silice, mais on ne cherche pas à séparer celle-ci; la plus grande partie du liquide est décantée par siphonage dans un ballon jauge de 1 litre et mise de côté.

Le précipité de silice et le liquide non décanté sont mélangés par agitation et transvasés dans une capsule en Pyrex; pour entraîner la totalité, on fait plusieurs lavages à l'eau distillée bouillante additionnée de son volume d'acide chlorhydrique à 20 p. 100; on ajoute quelques centimètres cubes d'acide azotique concentré (94) et on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu est traité par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 p. 100; on évapore de nouveau. On reprend encore par 5 cm³ d'acide chlorhydrique et on laisse en contact pendant quelques minutes au bain-marie.

Le contenu de la capsule est alors délayé dans de l'eau distillée et entraîné dans le ballon contenant le liquide séparé une pre-

(94) L'acide azotique est ajouté dans le but de dissoudre le cuivre qui peut être combiné à certaines matières organiques insolubles, ou du sulfure de cuivre pouvant avoir été insolubilisé au cours du traitement précédent. Dans les eaux sulfurées, le cuivre se trouve vraisemblablement dissous sous forme de sulfosels, résultant de la combinaison de sulfure de cuivre avec les sulfures alcalins. En milieu faiblement chlorhydrique ces sulfosels sont décomposés et abandonnent du sulfure de cuivre. On risque donc de perdre une partie de ce sulfure par entraînement dans le dépôt de silice.

mière fois du précipité de silice. On lave à fond la capsule à l'eau distillée et on fait passer les liquides de lavages dans le ballon. Enfin, on complète à 1 litre, on agite et on laisse le mélange au repos.

La silice se dépose en un précipité beaucoup moins volumineux que lorsqu'elle avait été simplement insolubilisée à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique étendu. Au bout de vingt-quatre heures, il est possible de séparer par siphonage la presque totalité du liquide clair. On le recueille dans un ballon de 1 l. 1/2.

On mesure le volume resté dans le ballon précédent, soit v cm³. En le retranchant de 1 litre, on a le volume de liquide prélevé. On peut admettre sans erreur appréciable qu'il correspond à la fraction $\frac{1000 - v}{1000}$ du volume d'eau sur lequel porte l'analyse.

On calcule donc à partir de cette fraction le nombre de litres d'eau auquel correspond le liquide décanté, et on traite celui-ci en présence de sublimé par le thiosulfate de sodium, en vue de la séparation et du dosage du cuivre (p. 80).

b) *Séparation du cuivre.* — Lorsqu'on effectue la précipitation, on s'aperçoit que les sulfures de mercure et de cuivre sont maintenus assez longtemps à l'état colloïdal par la silice restés contenue dans le liquide. Il est nécessaire de prolonger l'ébullition en chauffant le ballon avec une petite flamme; on remplace de temps à autre l'eau évaporée par de l'eau distillée bouillante. On éteint seulement lorsque le précipité est aggloméré en grains qui se séparent nettement du liquide devenu clair. On bouche alors hermétiquement le ballon pour empêcher la rentrée de l'air et on laisse déposer.

Cette opération a entraîné la floculation d'un peu de silice, qui accompagne les sulfures dans le précipité; mais le liquide en retient encore une proportion suffisante pour rendre impossible la séparation du précipité sur filtre. Le mieux est de siphonner la presque totalité du liquide lorsqu'il est complètement clarifié. Le volume qui reste dans le ballon n'est plus que de quelques centimètres cubes. On le fait passer avec le précipité dans un verre de Bohême et on lave le ballon à l'eau distillée bouillante jusqu'à complet entraînement de son contenu.

Sur un petit filtre préalablement lavé à l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, on sépare le précipité; on

lave ensuite celui-ci à l'eau distillée bouillante; ensuite, le filtre est séché et incinéré dans un creuset de porcelaine.

Le résidu est constitué par un peu de silice, à laquelle le sulfure de cuivre se trouve mélangé.

On met ce résidu dans une capsule en Pyrex et on entraîne dans celle-ci les dernières parcelles restées dans le creuset par lavages à l'acide chlorhydrique à 20 p. 100. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré et on évapore à sec au bain-marie. Après reprise par l'acide chlorhydrique suivie d'une nouvelle évaporation à sec, on délaie le résidu dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 et on laisse la capsule pendant quelques instants sur le bain-marie.

Le dépôt est alors séparé sur un très petit filtre sans pli préalablement lavé à fond à l'acide chlorhydrique étendu. On recueille la solution chlorhydrique dans une petite capsule en Pyrex. Après lavages à l'eau distillée bouillante, l'ensemble des liquides filtrés est évaporé au bain-marie. On a un résidu de chlorure de cuivre sur lequel on effectue le dosage sulfoeyanimétrique suivant la méthode générale (p. 81).

Pour m'assurer que les liquides concentrés ne renferment pas de traces de cuivre provenant des ballons en Pyrex, j'ai effectué une recherche de ce métal, en opérant dans les conditions qui viennent d'être indiquées, sur 100 litres d'eau distillée exempte de cuivre préparée dans un appareil en Pyrex.

Le résultat de cette recherche a été négatif.

B. — EAUX SULFATÉES CALCIQUES.

a) *Concentration.* — Il est pratiquement impossible de concentrer par ébullition les eaux sulfatées calciques en suivant la technique qui vient d'être décrite. Dès qu'on dépasse la saturation du sulfate de calcium, des cristaux de ce sel sont insolubilisés et provoquent des soubresauts qui empêchent de prolonger l'opération. La difficulté est plus grande encore si l'eau n'a pas été complètement neutralisée et conserve une légère alcalinité. Dans ce cas, les cristaux s'agglomèrent en amas très cohérents, qui incrustent les parois du ballon et opposent la plus grande résistance à toutes les tentatives faites pour les en détacher.

J'ai constaté qu'il suffit d'un excès même très faible d'acide

chlorhydrique pour modifier la cristallisation. C'est toujours du gypse qui se sépare dès que la solution en est saturée, mais il reste en suspension dans le liquide sous forme de cristaux très légers se déposant lentement en amas floconneux, si l'on vient à cesser l'ébullition. A l'encontre des premiers, ces cristaux se dissolvent instantanément dans les dissolvants habituels du sulfate de calcium. Ainsi, ils disparaissent par addition d'eau ou seulement de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Le pouvoir dissolvant de l'acide chlorhydrique permet en outre de retarder la précipitation dans les eaux sulfatées calciques et de pousser notablement leur évaporation, même lorsque leur concentration en sulfate de calcium est voisine de la saturation.

La quantité de sulfate de calcium qu'il est possible de maintenir en solution dans un liquide ne contenant pas plus de 5 grammes par litre d'acide chlorhydrique est sensiblement de 6 g. 30 ⁽⁹⁵⁾.

Ce chiffre permet de prévoir à quel volume peut être amenée une eau sulfatée calcique si, pour ne pas entraîner lors de la précipitation une solubilité appréciable du sulfure de cuivre, on limite l'acidité à 5 grammes par litre. Par exemple, avec une eau contenant 1 g. 80 de sulfate de calcium par litre, les cristaux n'apparaissent que si le liquide a été réduit au-dessous d'une fraction

$$\frac{1,8}{6,3} = \frac{1}{3,5} \text{ de son volume initial.}$$

On se trouve donc amené à faire la séparation du cuivre en solution encore très diluée, ce qui augmente incontestablement la pe-

(95) Pour la déterminer, j'ai concentré à l'ébullition dans des ballons une solution aqueuse saturée de sulfate de calcium, additionnée de quantités variables d'acide chlorhydrique. L'évaporation a été poussée jusqu'à ce qu'il se soit séparé des cristaux en quantité suffisante pour que le dépôt reste insoluble à froid.

L'acide chlorhydrique et le sulfate de calcium ont été dosés dans le liquide refroidi et filtré.

Les résultats sont les suivants :

ClH concentré ajouté à 2 litres de solution saturée (en cm ³)	ClH dans le liquide conc. (en g. par litre)	SO ⁴ Ca, 2 H ² O dans le liquide conc. (en g. par litre)
—	—	—
1	0.703	3.905
1.5	1.807	4.130
2	3.920	5.310
2.5	6.020	7.503

Ce sont ces chiffres qui permettent d'évaluer à 6 g. 30 la quantité de sulfate de calcium contenue dans 1 litre de solution à 5 grammes par litre de ClH.

titre fraction de ce métal pouvant rester dissoute sous forme de sulfure. Toutefois, cette erreur est faible par rapport à celle qu'on ne pourrait éviter si, en poussant plus loin l'évaporation, on avait à traiter un dépôt abondant de sulfate de calcium.

Voici comment il convient de procéder pour cette concentration :

Si la quantité de sulfate de calcium contenue dans 1 litre d'eau n'est pas connue, on titre d'abord les teneurs en acide sulfurique et en chaux, et on calcule la quantité q de sulfate de calcium qui résulte de leur combinaison. On évalue ensuite la fraction $\frac{q}{6,3}$ à laquelle doit être réduit le volume initial.

On commence par mesurer dans les ballons le volume auquel doit être amenée l'eau à évaporer et on marque d'un trait d'encre le niveau correspondant.

L'eau mise à bouillir est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, indépendamment de la quantité nécessaire pour la neutraliser. Au début, cet excès peut être fixé à 10 cm³ d'acide à 20 p. 100, mais, au cours de l'opération, il faut maintenir l'acidité à un taux suffisant pour empêcher la précipitation du sulfate de calcium. Dès que des cristaux apparaissent, on verse dans le ballon un nouvel excès de 10 cm³ d'acide chlorhydrique. On procède ainsi jusqu'à ce que le volume du liquide devienne inférieur à celui qu'indique le trait marqué. On arrête l'ébullition dès qu'apparaissent des cristaux de sulfate de calcium.

On ajoute alors de l'eau distillée en quantité suffisante pour dépasser légèrement le niveau marqué sur les parois du ballon.

Les eaux sulfatées calcaïques concentrées dans ces conditions n'abandonnent généralement aucun dépôt et on peut les traiter directement en vue de la précipitation du cuivre.

b) *Séparation du cuivre.* — Pour éviter l'insolubilisation du sulfate de calcium lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, il est indispensable de ne pas diminuer le volume du liquide par évaporation.

J'ai réalisé cette précipitation dans les ballons mêmes où l'eau avait été concentrée. Il suffit de les munir de réfrigérants ascendants. On prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le précipité de sulfures se sépare au sein d'un liquide clair.

Les ballons sont ensuite bouchés et laissés au repos jusqu'à dépôt complet du précipité. On sépare celui-ci sur un filtre après avoir éliminé le liquide par siphonage. On incinère et on traite le résidu comme dans le cas précédent.

Avec les eaux dans lesquelles le sulfate de calcium rentre comme élément secondaire, en particulier, avec beaucoup d'eaux bicarbonatées alcalines, il y a également lieu d'empêcher sa précipitation par l'addition d'un excès suffisant d'acide chlorhydrique. On peut ainsi pousser l'évaporation de ces eaux à un faible volume, et les traiter, après séparation du dépôt de silice, comme les eaux faiblement minéralisées et les eaux sulfurées.

C. — EAUX FORTEMENT CHLORURÉES.

On rencontre pour l'évaporation de l'eau de mer ou des eaux très concentrées en chlorures une difficulté du même ordre qu'avec les eaux sulfatées calciques. Ce sel y est d'ailleurs contenu en notables proportions; de plus, l'évaporation est limitée par le dépôt du chlorure de sodium.

Concentration de l'eau de mer. — La teneur élevée de cette eau en chlorure de sodium augmente la solubilité du sulfate de calcium, et il est inutile, pour empêcher la précipitation de ce dernier, de faire intervenir des excès croissants d'acide chlorhydrique. On évapore seulement l'eau, préalablement neutralisée et rendue légèrement acide par de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100, jusqu'à ce que le liquide abandonne des cristaux de sulfate de calcium. On arrive à un volume de liquide concentré à peu près égal au $\frac{1}{3}$ du volume initial.

La précipitation du cuivre se fait après addition de 5 cm³ d'acide chlorhydrique par litre d'eau concentrée; on suit la même technique que pour les eaux sulfatées calciques.

D. — EAUX TRÈS CHARGÉES EN CHLORURES.

Certaines eaux fortement chlorurées, qui sont des solutions presque saturées, ne peuvent être évaporées sans qu'il se produise dès le début des dépôts salins. Elles sont comparables aux liquides concentrés résultant de l'évaporation de l'eau de mer et peu-

vent être traitées dans les mêmes conditions, par conséquent sans évaporation préalable.

Toutes les fois que j'ai pu disposer d'échantillons en quantité suffisante, les dosages ont été effectués volumétriquement par sulfocyanimétrie, après transformation du cuivre en complexe pyridiné.

Pour certaines eaux, la méthode est applicable avec 25 à 30 litres seulement.

Naturellement, il faut tenir compte, dans le traitement préliminaire qui amène le cuivre sous forme de chlorure, du volume d'eau en expérience; le volume de liquide concentré sur lequel porte la précipitation doit être en rapport avec le nombre de litres initial.

Il est facile de se rendre compte si le résidu de chlorure de cuivre peut être déterminé par volumétrie ou s'il se prête seulement à une détermination colorimétrique.

On le traite d'abord, en vue du dosage volumétrique, en le dissolvant, comme il a été indiqué (p. 81), dans 6 cm³ de solution au 1/10 d'acétate de sodium et 6 cm³ 1 d'eau distillée. On introduit dans une ampoule à décantation 10 cm³ de cette solution avec 1 cm³ de pyridine et 5 cm³ de solution de sulfocyanate de potassium à 5 grammes par litre. Au lieu d'ajouter d'emblée 20 cm³ de chloroforme, on commence par 2 cm³. On peut alors juger, en appréciant la teinte prise par ce liquide après agitation, si la dose de cuivre est suffisante pour être déterminée volumétriquement. Dans ce cas, on ajoute 18 cm³ de chloroforme et on effectue le dosage. Sinon, on procède par colorimétrie.

La réaction de Spacu peut d'ailleurs être utilisée pour le dosage colorimétrique du cuivre lorsqu'on ne dispose que de 5 à 10 litres d'eau.

Enfin, même avec des échantillons de volume inférieur, un dosage colorimétrique est possible, soit que l'on précipite le cuivre à l'état de mercurisulfocyanate cupri-zincique, ou que l'on utilise la réduction du réactif sulfo-azoto-molybdique par le cuivre amené à l'état de complexe cupro-cyanhydrique.

Quelle que soit la méthode de détermination à laquelle on s'adresse, il ne faut pas perdre de vue que la précision des résul-

tats est sous la dépendance d'erreurs inévitables, d'autant plus importantes que les traces de cuivre à doser sont plus minimes et que les masses dans lesquelles sont réparties ces traces sont plus considérables. On ne peut donc prétendre tirer de l'application de ces méthodes que les ordres de grandeur des doses de cuivre contenues dans les eaux.

I. — Eaux douces.

Les premières recherches que j'ai effectuées sont relatives aux eaux des sources qui alimentent la ville de Bordeaux en eau potable.

Les échantillons ont été prélevés à la nappe même, et le dosage du cuivre a porté sur les résidus de 25 à 50 litres de ces eaux. Les résultats ont été les suivants :

Sources de Budos	0 mg. 006.9	par litre.
Source de Gamarde	0 mg. 004.8	—
Source du Thil	0 mg. 008.0	—
Source de Bussagnet	0 mg. 007.1	—

On ne peut les interpréter sans observer que ces eaux émergent dans une région où la culture de la vigne nécessite l'emploi de produits anticryptogamiques à base de cuivre. Elles sont exposées, de ce fait, à recevoir par voie d'infiltration des traces de ce métal. Cependant il résulte d'analyses effectuées par MAQUENNE et DEMOUSSY que le sous-sol et même la terre des vignes régulièrement traitées aux bouillies cuivriques ne renfermeraient généralement pas plus de cuivre, dès qu'on atteint 30 centimètres de profondeur, que les terres arables n'ayant jamais reçu de sels de cuivre⁽⁹⁶⁾. Cette fixation du métal par le sol garantit vraisemblablement les sources contre les apports de traces provenant de ces produits.

Toutefois, le voisinage de ces eaux avec des terrains qui reçoivent continuellement des bouillies anticryptogamiques doit être suspecté et on ne peut tirer de conclusion, quant à l'existence normale du cuivre, que de constatations faites sur des eaux dans lesquelles aucune infiltration cuivrique ne peut être soupçonnée.

(96) MAQUENNE et DEMOUSSY, *loc. cit.*

L'analyse d'eaux prises à des sources de différentes origines indique d'ailleurs des teneurs en cuivre inférieures aux précédentes :

		Cuivre p. litre
Eaux de la ville de Niort.	{ Source du Postillon.....	0 mg. 002.9
	{ Grande Source.....	0 mg. 001.9
Eaux de la ville Périgueux.	{ Sources de l'Abîme.....	0 mg. 001.9
	{ Source du Cluzeau.....	0 mg. 002.3
Eaux de la ville de Royan (sources de Pompierre)	{ Source A.....	0 mg. 003.4
	{ Source B.....	0 mg. 002.8
Bagnères-de-Bigorre : Source du Petit Casino.....		0 mg. 001.4

On peut rapprocher de ces résultats celui qui concerne l'eau de l'étang de Cazaux dont la formation, comme celle de tous les lacs du littoral landais, est due au barrage opposé par les dunes à l'écoulement des eaux venues du plateau des Landes (97). L'analyse de 60 litres de cette eau m'a donné :

Etang de Cazaux 0 mg. 003.2 par litre.

Je me suis adressé également à des eaux de puits artésiens, dont on rencontre un grand nombre dans la région bordelaise et dans le bassin d'Arcachon. J'ai laissé, bien entendu, de côté ceux dans lesquels l'eau de la nappe phréatique est atteinte par un tube de sondage en cuivre.

Les eaux des trois puits suivants ont été prélevées :

Puits des Etablissements métallurgiques de La Souys (près Bordeaux), foré à 304 mètres de profondeur;

Puits de Portets, profond de 241 mètres (98);

Puits des Abatilles (Arcachon), foré à 465 mètres de profondeur.

Le tube de forage est en fonte pour les deux premiers; celui des Abatilles est en acier.

Ces eaux, très profondes, sont séparées des couches superficielles par plusieurs assises imperméables, et, si elle ont reçu des eaux

(97) DELEBECQUE, *C. R. Acad. des sc.*, t. 122, p. 49 1896.

(98) R. GIRARD, *Recherches microbiologiques sur les eaux artésiennes de la région bordelaise*, thèse méd., Bordeaux, 1927.

d'infiltrations, il faudrait remonter à la naissance des sources qui les alimentent pour en trouver l'origine.

Voici les quantités de cuivre décelées dans ces eaux (dosage effectué sur 90 litres pour les deux premières, sur 145 pour celle des Abatilles) :

La Souys	0 mg. 002.8 par litre.
Portets	0 mg. 001.3 —
Abatilles	0 mg. 001.1 —

Enfin, j'ai traité les deux eaux suivantes, prises en montagne, par le docteur Girard, loin des habitations et des terrains cultivés, non suspectes, par conséquent, de recevoir par infiltration des traces de cuivre autres que celles qu'elles ont pu emprunter aux couches géologiques en contact avec elles :

L'eau du Lac Bleu (Hautes-Pyrénées), prélevée au déversoir du lac, à 1054 mètres d'altitude, sans mélange avec les eaux de la vallée.

Celle des sources de l'Adour, prélevée au fond de la vallée de Payole à 2 km 500, en amont de toute habitation, dans une branche du torrent venant du pied du massif de l'Arbizon :

Lac Bleu	0 mg. 001.7 par litre.
Sources de l'Adour	0 mg. 016.5 —

Ce dernier résultat indique une teneur exceptionnelle en cuivre si on la compare à celles qui ont été trouvées dans toutes les eaux précédemment citées. Mais ce chiffre n'a rien de surprenant, car il faut s'attendre à rencontrer dans certaines eaux pyrénéennes des concentrations en cuivre relativement élevées, étant donné que ce métal, sous forme de pyrites, presque toujours cuprifères, est répandu en de très nombreux points de la chaîne des Pyrénées. D'ailleurs FROSSARD a signalé de la pyrite et même de la *chalco-pyrite* au pic d'Arbizon (99).

En résumé, aucune des eaux analysées n'est exempte de cuivre. Or, la plupart d'entre elles sont à l'abri des causes d'apport exté-

(99) FROSSARD, *Bull. Soc. franç. minér.*, t. 18, pp. 61, 85, 1883, et *Bull. Soc. franç. minér.*, t. 10, p. 313, 1887.

rieur de traces de ce métal. Sa présence est indépendante de l'origine des sources, ainsi que de la nature des terrains et des roches dont elles ont subi le contact.

Les concentrations, de l'ordre du milliè^me de milligramme, ne dépassent le centiè^me que dans les eaux ayant rencontré des affleurements cuprifères.

Attaque du cuivre des conduites, robinets, etc., par l'eau. — L'emploi constant du cuivre dans les travaux de captage et de canalisation des eaux potables entraîne dans celles-ci la dissolution de traces de ce métal qui s'ajoutent à celles dont l'origine est géologique.

L'attaque du cuivre résulte de l'intervention de l'air et est favorisée par l'acide carbonique, soit libre, soit à l'état de carbonates acides; il en résulte la dissolution de petites quantités d'hydrocarbonate de cuivre, auquel s'ajoute du cuivre dissous, sous forme d'oxychlorure, sous l'influence des chlorures alcalins.

Pour apprécier l'action corrosive de l'eau sur le cuivre, j'ai fait quelques essais portant sur les eaux des villes de Bordeaux et d'Arcachon et sur celle des Abatilles.

A Bordeaux, l'eau potable est fournie par l'ensemble des différentes sources de Budos et du groupe du Tailhan (Gamarde, Le Thil, Bussagnet). D'après les dosages rapportés précédemment, sa teneur en cuivre est, à l'origine, de 0 mg. 006 à 0 mg. 007 par litre. Cette eau, distribuée à l'aide de canalisations en plomb, ne peut se charger de cuivre qu'au contact des vannes ou robinets qu'elle traverse. Leur corrosion est augmentée par les actions galvaniques qui s'exercent au contact du cuivre avec le métal des tuyaux.

Dans de l'eau prélevée à un robinet de distribution, au débit de 5 litres environ par minute, après vidange complète de la canalisation, j'ai trouvé 0 mg. 030 de cuivre par litre.

Ce résultat montre nettement que les traces de cuivre contenues normalement dans l'eau sont peu élevées par rapport à celles qui résultent de son contact avec les robinets.

Dans les installations qui comportent une canalisation en cuivre, on doit prévoir la dissolution de doses beaucoup plus élevées.

C'est ce qui a lieu à Arcachon, où l'on utilise comme eau d'alimentation celle de l'étang de Cazaux, dont l'action corrosive sur le plomb, comme celle de toutes les eaux peu minéralisées, tend à faire abandonner ce métal pour les tuyauteries et à le faire remplacer par le cuivre.

Des prélèvements ont été effectués à la Compagnie générale des Eaux, qui possède une installation dans laquelle toutes les canalisations sont en cuivre :

On a d'abord recueilli 2 litres de l'eau ayant séjourné pendant toute une nuit dans les conduites;

Ensuite, après avoir vidangé complètement celles-ci, on a recueilli 3 échantillons à des débits variant de 1 à 5 litres environ par minute :

1° Eau ayant séjourné toute une nuit dans les conduites	3 mg. 2	par litre.
2° Eau écoulée à la vitesse de 1 litre par minute	0 mg. 348	—
Eau écoulée à la vitesse de 2 l. 5 par minute	0 mg. 304	—
Eau écoulée à la vitesse de 5 litres par minute	0 mg. 266	—

Ces résultats montrent que les quantités de cuivre enlevées aux conduites sont considérables par rapport à celle que renfermait l'eau à l'origine (0 mg. 003.2 par litre). On ne saurait toutefois en faire état pour proscrire l'emploi des canalisations en cuivre, car leur ordre de grandeur ne dépasse pas celui qui a été trouvé pour les divers aliments végétaux et animaux.

Le cuivre a été également dosé dans l'eau de la source des Abatilles, prélevée à la sortie des conduites qui servent à la transporter de son point de captage à l'embouteillage.

L'installation comporte 2 tuyauteries en cuivre, l'une de 28 mètres de longueur sur 100 millimètres de diamètre intérieur, l'autre de 7 mètres de longueur et de 40 millimètres de diamètre; elles aboutissent à un bac de soutirage, également en cuivre, de 1 mètre de diamètre sur 34 centimètres de hauteur. Au total, on peut évaluer la surface métallique en contact avec l'eau à une vingtaine de mètres carrés.

Malgré le débit élevé auquel l'eau arrive à l'embouteillage, sa

concentration en cuivre atteint 0 mg. 003.9, alors qu'elle n'était à l'origine, que de 0 mg. 001.1.

Ce chiffre donne une idée de la rapidité de l'attaque des matériaux en cuivre par les eaux, même faiblement minéralisées.

II. — Eau de mer.

DIEULAFAIT n'a pas caractérisé directement le cuivre dans l'eau de la mer, mais dans l'eau-mère des marais salants et dans divers échantillons de fonds océaniques ramenés par les sondages du *Talisman* et du *Travailleur* (100). Dans les deux cas, il l'a décelé par spectroscopie, sans en déterminer la concentration. Il n'en donne qu'une évaluation minima, déduite de l'intensité des raies spectrales obtenues avec 2 cm³ d'eau-mère. En admettant que pour faire apparaître ces raies, il faille au moins 0 mg. 001 de cuivre et que 1 litre d'eau-mère représente le résidu de 225 litres d'eau de mer naturelle, la quantité de cuivre contenue dans celle-ci serait de 0 mg. 012 par litre.

Ce chiffre, dont le calcul repose sur une évaluation très hypothétique du rapport entre les volumes d'eau de mer initiale et d'eau concentrée, ne représente bien entendu qu'un ordre de grandeur.

Un dosage effectué sur de l'eau de mer prélevée au large du bassin d'Arcachon m'a donné comme résultat 0 mg. 004.6 seulement de cuivre par litre.

Il s'agit, il est vrai, d'une eau marine se différenciant par des écarts de composition très marqués de la masse océanique, comme toutes celles qui en sont plus ou moins séparées. Par suite d'une évaporation plus intense, la concentration saline y est augmentée. Mais en outre, DIEULAFAIT a reconnu que dans les estuaires et dans les eaux isolées des océans (Etangs de Berre, de Levalduc, etc.), la décomposition incessante des matières organiques entraîne un appauvrissement en cuivre et en zinc, qui se déposent et s'accumulent dans les boues sous forme de sulfures (101).

Il est vraisemblable que les mêmes influences s'exercent dans

(100) DIEULAFAIT, *loc. cit.*

(101) DIEULAFAIT, *Ann. chim. et phys.*, 5^e sér., t. 18, p. 349, 1879, et Id., *ibid.*, t. 21, p. 236, 1880.

le bassin d'Arcachon, de sorte que le résultat du dosage mentionné précédemment indiquerait une concentration inférieure à celle de l'eau des grands océans.

Quoique dépassant la teneur moyenne en cuivre que l'on rencontre dans les eaux douces, elle reste de l'ordre du millième de milligramme, très inférieure par conséquent à celle qui est atteinte lorsque ce métal est fixé par la matière vivante.

Un exemple de l'accumulation du cuivre dans les végétaux marins est donné par l'analyse d'un échantillon de *Fucus vesiculosus*, dans lequel j'ai trouvé 14 mg. 7 de cuivre par kilo de matière sèche.

III. — Eaux minérales.

Les recherches que j'ai entreprises portent sur des sources correspondant à différents types de minéralisation : eaux bicarbonatées, sulfurées et chloro-sulfurées, sulfatées calciques et magnésiennes, chlorurées, ferrugineuses.

Dans beaucoup de cas, la fissure d'où émerge l'eau n'est pas accessible, et les risques d'introduction de traces de cuivre par les tubes ou les parties accessoires du matériel de captage sont souvent inévitables. La possibilité d'effectuer un prélèvement idéal en vue de la recherche du cuivre naturellement contenu dans les eaux minérales se trouve nécessairement conditionnée par la position du griffon et par les procédés adoptés pour l'aménager. Cette seule considération doit être prise pour guide dans le choix des sources. C'est pourquoi j'en ai laissé de côté un grand nombre, même parmi les plus importantes, ne m'arrêtant qu'à des eaux dont le prélèvement pouvait comporter toutes garanties contre des apports de cuivre extérieur.

VICHY.

Le cuivre a été décelé par BARDET, en 1914, dans l'ensemble des eaux des sources de l'Etat (102), ensuite dans les eaux prises séparément aux griffons des sources (103).

BARDET n'en a effectué le dosage que pour l'eau de la source

(102) J. BARDET, *loc. cit.*

(103) J. BARDET, *Ann. de l'Inst. d'hydrol. et de clim.*, t. 3, p. 174, 1925.

Grande-Grille, dans laquelle il a isolé 10 milligrammes de cuivre à partir de 93 litres, alors que pour les autres sources l'examen spectrographique n'avait révélé que des traces indosables. Mais il attribue ce chiffre, qu'il donne sous toutes réserves, à l'emploi, pour le prélèvement, d'un robinet en bronze inutilisé depuis longtemps.

Je n'ai fait qu'un seul dosage sur 85 litres d'eau prélevée en dehors de toute robinetterie et de tout matériel de captage au déversoir souterrain de la source Chomel.

Le cuivre y a été trouvé à la dose de 0 mg. 004.9 par litre.

CHÂTEL-GUYON.

Les différentes sources exploitées à Châtel-Guyon sont captées au moyen de tubes ascensionnels en cuivre, scellées dans les griffons.

La Société des Eaux minérales a bien voulu procéder à un prélèvement de l'eau de la source Suzanne, dans les conditions suivantes, qui permettent d'accéder à la nappe sans l'intermédiaire du tube de sondage.

Ce tube, dont le diamètre est de 80 millimètres, descend dans le griffon à 19 m. 80 de profondeur. On a plongé à l'intérieur un tube de fer jusqu'à une profondeur de 25 mètres. L'eau qui jaillit à l'extrémité de ce tube sous l'influence de la pression gazeuse provient donc d'un niveau inférieur de plus de 5 mètres, à l'extrémité du tube de cuivre. Les risques de contamination par ce dernier se trouvent ainsi pratiquement éliminés.

Un second prélèvement a été fait à la source Saint-Coust, qui n'est pas encore captée, et dont l'eau, sortant des fissures du rocher, est drainée directement dans une cuvette en ciment.

Voici les résultats obtenus à partir de 85 litres de chacune de ces eaux :

Source Suzanne	0 mg. 008.0 par litre.
Source Saint-Coust	0 mg. 003.2 —

Ils confirment le résultat donné par BARDET pour l'examen spectrographique du résidu de l'une des eaux de Châtel-Guyon (source Germaine), qui lui a révélé la présence de traces de cuivre.

LA BOURBOULE.

Les eaux minérales de la Bourboule ont été l'objet de nombreuses analyses, mais la présence du cuivre ne paraît pas y avoir été signalée. Il ne figure pas parmi les éléments métalliques décelés par BARDET dans l'eau de la source Croizat.

Dans l'eau de cette source et dans celles des sources Choussy et Perrière, des traces de cuivre qui proviendraient des pompes servant à envoyer ces eaux de leurs griffons respectifs à l'Etablissement peuvent être suspectées.

Je n'ai traité que l'eau des sources Fenestre, qui jaillissent spontanément à l'issue de deux tubages concentriques en fer. Avec 80 litres de chacune d'elles, j'ai obtenu :

Source Fenestre I	0 mg. 007.2 par litre.
Source Fenestre II	0 mg. 004.7 —

SAINT-NECTAIRE.

La présence de cuivre, signalée par GARRIGOU dans les eaux de Saint-Nectaire, n'a pas été confirmée par BARDET, qui n'a décelé, par spectrographie, que des traces de molybdène et de plomb.

Les deux sources auxquelles je me suis adressé sont celles de Saint-Cézaire et la source Rouge, captée au moyen de tubes en fer.

Les dosages, effectués sur 90 litres de chaque eau, ont donné :

Source Saint-Cézaire	0 mg. 002.7 par litre.
Source Rouge	0 mg. 002.0 —

LUCHON.

Le cuivre a été décelé dans les eaux sulfurées de Luchon par GARRIGOU ⁽¹⁰⁴⁾, par FILHOL ⁽¹⁰⁵⁾ et par WILLM; ce dernier l'a trouvé à l'état de traces dans 13 sources, dont il fit l'analyse en 1884-1885 pour la revision de l'*Annuaire des eaux minérales de la France* ⁽¹⁰⁶⁾.

Toutefois, le traitement de plusieurs résidus n'a conduit BARDET à caractériser des traces de cuivre que dans la source Bayen.

(104) GARRIGOU, *Monographie de Bagnères-de-Luchon*, t. I, 1872.

(105) E. FILHOL, *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, éd. du Bull. Soc. des sc. phys. et nat. de Toulouse, t. 7, 1888.

(106) JACQUOT et WILLM, *Revision de l'Annuaire des eaux minérales de la*

J'ai eu à ma disposition les eaux de trois sources de Luchon, dont deux récemment découvertes, arrivant au jour à quelques mètres l'une de l'autre et non aménagées : la première (source Molinéry) est sulfurée, l'autre ferrugineuse. Ces deux eaux ont pu être recueillies à même le rocher où elles émergent. Le troisième échantillon a été prélevé au griffon de la source Lepape.

Le cuivre, dans les eaux de ces trois sources, a été trouvé aux concentrations suivantes :

Source Molinéry	0 mg. 003.9	par litre.
Source ferrugineuse	0 mg. 008.0	—
Source Lepape	0 mg. 003.4	—

LABASSÈRE.

L'eau de la source chloro-sulfurée de Labassère sort de schistes dans lesquels du cuivre a été trouvé par DIEULAFIT (107).

Dans la source elle-même, les analyses de POGGIALE et de FILHOL (103) mentionnent des traces de sulfures de fer, de manganèse et de cuivre.

La quantité de cuivre que j'ai dosée dans un échantillon prélevé au griffon de la source est de 0 mg. 002.9.

BARÈGES.

Le cuivre a été décelé dans le résidu sec des eaux de Barèges et dans la barégine par BARDET. On ne le trouve pas mentionné dans les analyses chimiques des eaux de cette station.

Un dosage portant sur 50 litres d'eau de la source Entrée m'a révélé une concentration en cuivre de 0 mg. 002.6 par litre.

J'ai traité également un échantillon de barégine prélevé au griffon de la source Tambour. La quantité de cuivre isolée à partir de 4 gr. 30 de barégine desséchée a été trouvée égale à 0 mg. 075, ce qui correspond à 17 mg. 2 par kilo de matière sèche.

France. Sources de Bagnères-de-Luchon et d'Encausse (Haute-Garonne) et de Capvern (Hautes-Pyrénées), 1886; Id., *Les eaux minérales de la France*, loc. cit.

(107) DIEULAFIT, *Ann. de chim. et de phys.*, 5^e sér., t. 18, 349, 1879.

BAGNÈRES-DE-BIGORRE.

FILHOL (108) a décelé des traces de cuivre dans le dépôt ferrugineux de la source La Reine.

L'analyse des trois sources Salut, Salies et Lasserre, prélevées aux griffons mêmes, m'a donné les quantités de cuivre suivantes :

Source Salut	0 mg. 006.8	par litre.
Source Salies	0 mg. 006.2	—
Source Lasserre	0 mg. 008.1	—

On doit considérer ces chiffres comme des minima, car, en raison de la teneur élevée des eaux de Bagnères-de-Bigorre en sulfate de calcium, la séparation du cuivre n'a pu être réalisée que sur un liquide peu concentré par rapport aux eaux traitées et risque de ce fait d'être incomplète.

CAPVERN.

Mes analyses portent sur les deux sources de Hount Caoute et du Bouridé. GARRIGOU y avait décelé des *traces très sensibles* de cuivre (109), également constatées par WILLM, dans les analyses faites en 1884 pour la revision de l'*Annuaire des eaux minérales*.

Les dosages effectués sur 40 litres de chaque source m'ont donné les résultats suivants :

Source de Hount-Caoute	0 mg. 007.4	par litre.
Source du Bouridé	0 mg. 007.0	—

SAINT-CHRISTAU.

Les eaux de cette station, faiblement sulfatées calciques et ferrugineuses (sources des Arceaux, du Chemin, sources douce et froide de la Rotonde), renfermeraient, d'après les analyses de FILHOL (110) et de WILLM (111), des teneurs exceptionnelles en cuivre qui les

(108) E. FILHOL, *loc. cit.*

(109) GARRIGOU, *Etude géologique et chimique des eaux de Capvern*, 1876.

(110) E. FILHOL, *loc. cit.*

(111) JACQUOT et WILLM, *loc. cit.*

ont fait classer comme *eaux sulfatées calciques et ferro-cuivreuses*.

FILHOL indique pour la source des Arceaux la dose de 0 mg. 34 de sulfate de cuivre anhydre par litre, soit sensiblement 0 mg. 1 de cuivre. WILLM évalue la concentration de la même source à 0 mg. 3 de carbonate de cuivre.

Dans la source du Pêcheur, qui est sulfurée calcique, le cuivre n'est pas signalé par ces auteurs.

Les résultats obtenus par BARDET, dans l'étude spectrographique du résidu de la source des Arceaux, infirment les analyses antérieures. Les raies du plomb ont seules été constatées.

J'ai traité, en vue de la recherche et du dosage du cuivre, l'eau des deux sources des Arceaux et du Pêcheur. Le cuivre a été trouvé dans les deux à des concentrations du même ordre que dans l'ensemble des eaux déjà examinées :

Source des Arceaux	0 mg. 005.2	par litre.
Source du Pêcheur	0 mg. 002.9	—

SALIES-DE-BÉARN.

Dans ces eaux, qui émanent de l'un des gîtes salifères du Béarn, la présence de traces de cuivre a été mise en évidence par BARDET.

J'ai traité, sans évaporation préalable, 40 litres d'eau prélevée au griffon de la source Bayaa, en vue de la séparation et du dosage du cuivre. J'ai pu ainsi évaluer la quantité minima de ce métal contenue dans 1 litre d'eau à 0 mg. 004.8.

EAUX FERRUGINEUSES DE SAUCATS ET DE GAZINET.

De nombreuses sources ferrugineuses émanent des landes des environs de Bordeaux; elles sont en relation avec l'*alios*, particulier au sous-sol du sable de la région landaise.

Les quantités de cuivre que j'ai isolées et dosées dans deux de ces eaux, prises à l'émergence des sources de Saucats et de Gazinet, sont les suivantes :

Saucats	0 mg. 004.3	par litre.
Gazinet	0 mg. 004.8	—

En définitive, le cuivre est contenu dans toutes les eaux minérales qui ont été l'objet de cette étude, malgré la diversité des formations géologiques auxquelles sont empruntés les éléments de leur minéralisation. Cette constatation prouve l'extrême dispersion de ce métal dans les roches et dans les dépôts sédimentaires.

Mais si l'on compare les résultats analytiques, on ne relève pas d'écarts bien appréciables, puisque les concentrations rapportées au litre se chiffrent seulement par millièmes de milligrammes.

Cependant, la dissolution du cuivre paraît avoir été favorisée par les dislocations qui ont provoqué les fractures d'où jaillissent l'acide carbonique et les eaux bicarbonatées du Massif Central.

Mais les teneurs les plus élevées se rencontrent dans des eaux naissant des terrains salifères du trias, plus particulièrement dans les eaux sulfatées calciques de Bagnères-de-Bigorre et de Capvern, qui se minéralisent aux dépens de marnes irisées, riches en dépôts de gypse. Elles renferment en effet deux à trois fois plus de cuivre que les eaux sulfurées voisines, même quand ces dernières sont issues de formations telles que les micaschistes de Labassère, dans lesquelles la présence du cuivre a été reconnue (112).

Peut-être en trouve-t-on l'explication dans la théorie qui fait remonter aux pyrites l'origine du sulfate de calcium et attribuer sa formation à des réactions de double décomposition accomplies au contact des terrains calcaires et des sulfates solubles provenant de l'oxydation des sulfures de fer, de cuivre, etc. (113). Le sulfate de calcium est assez peu soluble pour constituer sur place d'abondants gisements; mais avec lui se déposent les carbonates métalliques ou les oxydes qui en dérivent : oxyde de fer, hydrocarbonate de cuivre, etc.

Dans les sources thermales qui empruntent leur minéralisation à des gisements ainsi formés, on conçoit que la concentration en cuivre soit plus élevée que lorsque ce métal est cédé directement par les pyrites, car, sous forme d'hydrocarbonate, et surtout en présence d'acide carbonique, il est incontestablement plus soluble que les sulfures cristallisés des filons et des roches.

Dans les eaux sulfurées, le cuivre, vraisemblablement dissous par

(112) DIEULAFAIT, *Ann. de chim. et de phys.*, 3^e sér., t. 18, p. 349, 1879.

(113) L. DE LAUNAY, *Gîtes minéraux et métallifères*, t. I, p. 327, Paris, 1913.

les sulfures alcalins sous forme de sulfoels, est à des concentrations qui ne s'écartent guère de celles qu'on trouve dans les eaux douces.

Les eaux ferrugineuses qui proviennent de l'oxydation des pyrites, et c'est le cas le plus général pour celles des Pyrénées, sont elles aussi plus riches en cuivre que les eaux sulfurées. Il est intéressant de les rapprocher des autres eaux ferrugineuses, notamment de celles du plateau landais, qui émergent de sables ferrifères et se distinguent des premières par une teneur en cuivre moins élevée.

RESUME GENERAL ET CONCLUSIONS

Le but de ce travail était d'adapter quelques réactions analytiques du cuivre à son dosage dans des milieux ne le contenant qu'à des concentrations très peu élevées : produits végétaux et animaux, eaux naturelles.

Les méthodes que j'ai décrites sont les unes volumétriques, les autres colorimétriques.

Les premières sont basées sur l'insolubilisation du cuivre à l'état de combinaisons sulfocyaniques et se ramènent à une détermination sulfocyanimétrique.

J'ai montré qu'en aucun cas l'oxydation des sulfocyanates par le permanganate de potassium en milieu sulfurique ne s'effectue quantitativement suivant l'équation théorique et qu'il est impossible de leur faire correspondre des volumes proportionnels de liqueur titrée permanganique.

Au contraire, l'hypobromite de sodium en solution alcaline provoque leur destruction intégrale. J'ai basé sur cette réaction une méthode de dosage oxydimétrique très sensible, qui permet de déduire la quantité de sulfocyanate contenue dans une prise d'essai donnée de la quantité de réactif nécessaire pour l'oxyder. En procédant par iodométrie, on est amené à faire correspondre 8 atomes-grammes d'iode pour une molécule-gramme de sulfocyanate alcalin, de sorte qu'une solution décimormale de thiosulfate de sodium utilisée pour le titrage se comporte comme une solution N/80 par rapport à l'acide sulfocyanique.

Une première application de cette méthode au dosage du cuivre est basée sur la détermination de la quantité de sulfocyanate alcalin qui entraîne la précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanate de cuivre-I.

J'ai donné une technique qui assure l'insolubilisation intégrale de ce composé.

Le cuivre est ensuite déterminé par oxydimétrie au moyen de la méthode précédente, qui conduit à effectuer le titrage par iodométrie et à considérer comme N/80 à l'égard du cuivre la solution décijnormale de thiosulfate de sodium. Le titrage comporte, de ce fait, une grande sensibilité, qui permet d'atteindre de petites quantités de **métal**.

Une sensibilité deux fois plus élevée peut être réalisée quand on précipite le cuivre sous forme de sulfocyanate de cuivre-II-dipyridine, dont la formation se fait aux dépens d'une quantité double de sulfocyanate alcalin.

Toutefois, l'étude de la réaction m'a montré que le précipité résultant de l'addition à un sel de cuivre de pyridine et de sulfocyanate alcalin en excès n'entraîne pas la précipitation d'une quantité de sulfocyanate rigoureusement proportionnelle à la dose de cuivre en expérience.

D'abord, la précipitation du cuivre n'est jamais complète. Elle s'effectue à un taux variable suivant les concentrations du milieu en cuivre, en pyridine et en sulfocyanate; elle dépend également de la dilution et de la température. De plus, la composition du précipité ne concorde pas exactement avec la formule théorique admise par SPACU. La pyridine et le cuivre sont en excès.

L'étude de ce précipité conduit à admettre l'existence de deux combinaisons sulfocyaniques distinctes : l'une répondant à la formule de SPACU, $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$, insoluble dans le chloroforme, l'autre, deux fois plus concentrée en pyridine et soluble dans le chloroforme $(\text{SCN})^2\text{Cu}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4$.

L'excès de pyridine dans le précipité tiendrait à ce que ce composé se forme en même temps que le complexe de SPACU.

Quant à la présence d'un excès de cuivre par rapport au sulfocyanate, elle s'explique par l'action de la pyridine sur l'excès de sulfocyanate alcalin restant dans le mélange. La pyridine en déplace partiellement l'hydroxyde; celui-ci insolubilise une petite quantité d'hydroxyde de cuivre, qui est entraînée dans le précipité. La pyridine intervient elle-même pour empêcher la précipitation intégrale du cuivre, car la solubilité du complexe s'accroît avec la concentration à laquelle cette base reste en excès dans le mélange.

Toutefois, quand on fixe convenablement, pour une même dilution, les concentrations en pyridine et en sulfocyanate, la réaction tend à s'effectuer conformément à l'équation théorique, et on a entre le sulfocyanate et le cuivre précipités un rapport sensiblement constant.

L'étude expérimentale de cette réaction m'a permis d'élaborer plusieurs procédés de dosage volumétrique du cuivre qui se distinguent par leur degré de sensibilité :

a) Dans le premier, la détermination du sulfocyanate correspondant à la précipitation du cuivre se fait par argentimétrie; elle convient au dosage rapide de quantités de cuivre de l'ordre du centigramme;

b) En s'adressant pour l'évaluation du sulfocyanate à la méthode oxydimétrique basée sur l'emploi de l'hypobromite comme réactif oxydant, les doses de cuivre qu'il est possible de déterminer sont de l'ordre du milligramme;

c) Pour les doses de l'ordre du dixième de milligramme, j'ai mis au point une méthode de microdosage qui se distingue des précédentes par le mode adopté pour la séparation du cuivre.

La précipitation du sulfocyanate complexe ne peut plus être utilisée pour séparer ce composé de l'excès des réactifs précipitants, car, à mesure que la quantité de cuivre à déterminer tend vers celle qui correspond à la solubilité du complexe, la fraction précipitée devient de plus en plus faible. Il convient de recourir dans ce cas à une extraction chloroformique en présence d'un excès suffisant de pyridine. Tout le cuivre est alors enlevé du mélange réactionnel et le sulfocyanate en excès peut y être dosé.

Cette méthode fait correspondre 1 cm³ 2 de solution décimormale de thiosulfate de sodium à 0 mg. 1 seulement de cuivre.

Pour atteindre des doses de cuivre de l'ordre du centième et du millième de milligramme, j'ai établi plusieurs procédés colorimétriques très sensibles qui sont les suivants :

On peut d'abord utiliser la réaction de SPACU et baser un procédé dosimétrique sur l'appréciation de la teinte verte prise par le chloroforme lorsque le cuivre s'y dissout à l'état de sulfocyanate complexe de cuivre et de pyridine.

J'ai sensibilisé la réaction étudiée par MONTEQUI DIAZ DE PLAZA, basée sur la formation d'un précipité coloré de mercurisulfocyanate cuprizincique; les doses de cuivre qui peuvent être évaluées sont de l'ordre du millième de milligramme.

Enfin, j'ai indiqué une réaction extrêmement sensible et spécifique du cuivre, basée sur sa transformation en acides cuprocyanhydriques se révélant par la teinte bleue qu'ils fournissent en réduisant le réactif sulfo-azoto-molybdique. La sensibilité de cette réaction permet de l'utiliser à la caractérisation et à l'évaluation par colorimétrie de doses de cuivre de l'ordre du millième de milligramme.

Avec ces diverses méthodes, on peut effectuer le dosage de très petites quantités de cuivre sur des prises d'essai peu élevées par rapport à celles qu'exigent la plupart des procédés couramment utilisés dans le même but.

Elles nécessitent, lorsqu'on les applique à des milieux complexes, une séparation préalable du métal, pour laquelle j'ai eu recours à sa transformation en sulfure de cuivre-I, en milieu faiblement acide, à l'aide du thiosulfate de sodium. L'entraînement du précipité est assuré par la formation simultanée d'un précipité adjuvant de sulfure de mercure, qui disparaît à l'incinération et laisse le sulfure de cuivre comme résidu.

Celui-ci est transformé en chlorure, et c'est sur ce sel, amené à l'état de résidu sec, qu'on effectue le dosage.

Les opérations préliminaires ne comportent ainsi que l'emploi de méthodes chimiques et ne nécessitent pas, pour la séparation du cuivre, celui de la méthode électrolytique, difficile à contrôler lorsqu'elle ne porte que sur de faibles doses de métal.

Applications diverses.

J'ai employé ces méthodes pour doser le cuivre dans les substances végétales et animales, dans les vins et dans les eaux naturelles.

Elles ne peuvent fournir de résultats exacts que si les pertes de cuivre au cours des manipulations ou les apports extérieurs

par les réactifs et le matériel de chauffage sont soigneusement évités. Les conditions expérimentales qui garantissent contre ces erreurs ont été rigoureusement observées; les résultats obtenus comportent donc toute l'exactitude qu'il est possible d'atteindre.

Le dosage du cuivre dans diverses substances végétales m'a conduit à observer son accumulation dans les téguments de certaines graines. En particulier, ceux de l'Arachide en contiennent une proportion très élevée par rapport à celles qu'on trouve dans l'amande et dans la gousse.

Les recherches relatives aux tissus et aux produits animaux ont toujours permis, non seulement d'y déceler le cuivre, mais aussi d'aboutir à sa détermination quantitative. Elles montrent que des traces de cuivre seulement signalées dans des travaux antérieurs peuvent être déterminées quantitativement, même lorsqu'on ne fait porter l'analyse que sur des prises d'essai peu élevées.

Dans les vins, j'ai effectué le dosage volumétrique avec une approximation très satisfaisante sur des volumes d'échantillon ne dépassant pas 250 cm³.

Avec 50 cm³ seulement, j'ai obtenu par colorimétrie à l'aide de la réaction de SPACU, des résultats qui concordent sensiblement avec ceux du dosage volumétrique. L'emploi des deux autres méthodes colorimétriques que j'ai indiquées permettrait encore une évaluation suffisamment approchée, à partir de prises d'essai plus réduites.

Enfin, j'ai entrepris la recherche du cuivre dans les eaux naturelles. J'ai pu l'y déceler et l'y doser d'une manière constante, alors que les procédés suivis antérieurement par beaucoup d'auteurs avaient seulement permis de signaler sa présence dans un certain nombre de ces eaux.

Dans des *eaux douces* prises à des sources de diverses régions et de provenances géologiques également différentes (eaux de surface, eaux profondes), sa concentration ne dépasse pas quelques millièmes de milligramme par litre. J'ai constaté des teneurs un peu plus élevées, mais toujours de l'ordre du millième de milligramme, dans des eaux qui émergent de terrains où l'on cultive la

vigne et qui sont exposées à recevoir par voie d'infiltration des traces de cuivre provenant de produits anticryptogamiques. Un résultat exceptionnellement élevé se rapporte à une eau dont la relation avec des affleurements de chalcopryrite est démontrée.

Des dosages comparatifs effectués sur des eaux prélevées à leur origine et après avoir été canalisées en vue de leur utilisation comme eaux potables, m'ont permis d'apprécier l'action corrosive qu'elles exercent sur le cuivre des tuyauteries et des robinets.

Dans *l'eau de mer* et dans diverses *eaux minérales* prélevées à l'émergence de sources bicarbonatées, chlorurées, sulfurées, sulfatées calciques, le cuivre a été trouvé à des doses de l'ordre du millième de milligramme. Mais aucune ne mérite l'appellation d'eau cuivreuse, pas même celles de Saint-Christau, dans lesquelles des analyses anciennes accusaient la présence du cuivre à la dose de 0 mg. 1 par litre.

Bien que les teneurs en cuivre des eaux minérales soient extrêmement minimales, on constate entre elles des différences qui répondent à la diversité de l'origine géologique de ces eaux.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE	
Etude de quelques méthodes de détermination quantitative du cuivre.	
CHAPITRE PREMIER. — DOSAGE OXYDIMÉTRIQUE DES SULFOCYANATES	7
I. — Observations sur le dosage des sulfocyanates par manganimétrie	8
II. — Méthode de dosage volumétrique des sulfocyanates basée sur leur oxydation par l'hypobromite de sodium ..	14
CHAPITRE II. — DOSAGE OXYDIMÉTRIQUE DU CUIVRE BASÉ SUR SA PRÉ- CIPITATION A L'ÉTAT DE SULFOCYANATE DE CUIVRE-I	18
CHAPITRE III. — PRÉCIPITATION DU CUIVRE SOUS FORME DE SULFO- CYANATE DE CUIVRE-II-DIPYRIDINE. — APPLICATIONS AU DOSAGE VOLU- MÉTRIQUE DU CUIVRE	25
<i>Etude de la réaction</i>	25
I. — Expériences préliminaires	25
II. — Composition du précipité	33
<i>Application de la réaction de Spacu au dosage volumétrique du cuivre</i>	54
I. — Dosage argentimétrique	54
II. — Dosage oxydimétrique	57
III. — Application au microdosage du cuivre	66
<i>Dosage du cuivre en présence d'autres métaux. Application à divers milieux</i>	78
<i>Application au dosage colorimétrique du cuivre</i>	83
CHAPITRE IV. — PRÉCIPITATION DU CUIVRE SOUS FORME DE MERCURI- SULFOCYANATE. — APPLICATION A SON DOSAGE COLORIMÉTRIQUE	84
CHAPITRE V. — RÉACTION TRÈS SENSIBLE DES SELS DE CUIVRE-II BASÉE SUR LEUR RÉDUCTION PAR L'ACIDE CYANHYDRIQUE. — APPLICATION COLO- RIMÉTRIQUE	91

DEUXIEME PARTIE

Applications au dosage du cuivre dans divers milieux.

	Pages
AVANT-PROPOS	101
CHAPITRE PREMIER. — APPLICATION AUX SUBSTANCES VÉGÉTALES	105
<i>Accumulation du cuivre dans les téguments de certaines grai-</i> <i>nes</i>	108
CHAPITRE II. — APPLICATION AUX SUBSTANCES ANIMALES	114
CHAPITRE III. — DOSAGE DU CUIVRE DANS LES VINS	120
CHAPITRE IV. — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU CUIVRE DANS LES EAUX NATURELLES	123
<i>Opérations préliminaires. — Techniques employées.</i>	125
I. — Eaux douces	133
Attaque du cuivre des conduites, robinets, etc., par l'eau	136
II. — Eau de mer	138
III. — Eaux minérales	139
RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSIONS.....	147

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

**Étude du spectre infra-rouge.
Sa contribution à l'analyse chimique.**

Vu : *Le Doyen,*
G. DUPONT.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 12 janvier 1933.

Le Recteur :
A. TERRACHER.

